

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**El fosfato de aluminio como catalizador en reacciones de
craqueo de fracciones petrolíferas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José Vicente Sinisterra Gago

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

BIBLIOTECA UCM

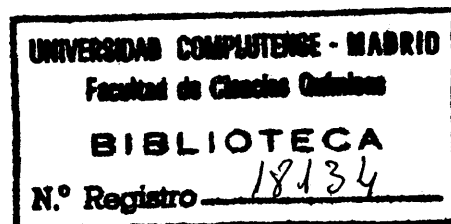


5302072964

SECCION DE QUIMICAS

EL FOSFATO DE ALUMINIO
COMO CATALIZADOR EN REACCIONES
DE CRAQUEO DE FRACCIONES
PETROLIFERAS

X-53-053630-6



MEMORIA

que para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

presenta

JOSE VICENTE SINISTERRA GAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
1100 EAST 58TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento al Prof. Dr. D. José M^a Ma rinas Rubio por su constante colaboración en la dirección de este trabajo.

Agradezco asimismo a los Profs. Drs. D. Rafael Pérez A.-Ossorio y D. Manuel Lora Tamayo, su ayuda prestada como Directores del Departamento de Química Orgánica, en cuyos laboratorios se ha llevado a cabo la parte experimental de esta Memoria.

También quiero agradecer a D. Ma nuel Gómez Marín, sus valiosos consejos y ayuda para la realización de los ensayos de productos petrolíferos necesarios para esta Memoria.

INDICE

	<u>Pág.</u>
I.- ESTUDIO TEORICO DE LA REACCION DE CRAQUEO CATALITICO	13
II.- PLAN DE TRABAJO	41
III.- SINTESIS Y NOMENCLATURA DE CATALIZADORES	45
IV.- DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES TEXTURA- LES DE LOS CATALIZADORES	51
IV.1.- ESTRUCTURA DE SOLIDOS POROSOS	53
IV.2.- SUPERFICIE ESPECIFICA DE COMPUES- TOS SOLIDOS	54
IV.3.- SUPERFICIE ESPECIFICA DE LOS ORTO- FOSFATOS DE ALUMINIO	57
IV.4.- FORMA, TAMAÑO Y DISTRIBUCION DE PO- ROS DE CATALIZADORES	74
IV.5.- FORMA, TAMAÑO Y DISTRIBUCION DE PO- ROS DE LOS ORTOFOSFATOS DE ALUMINIO	77
IV.6.- RELACION ENTRE LAS PROPIEDADES TEX- TURALES DE LOS CATALIZADORES Y SU PROCEDIMIENTO DE SINTESIS	100
V.- ACIDEZ SUPERFICIAL DE CATALIZADORES SOLI- DOS	101
V.1.- PROCEDIMIENTOS GENERALES DE VALORA- CION	103
V.2.- VALORACION EN MEDIOS EN MEDIOS NO ACUOSOS (Método Benesi)	105
2.1.- Fundamentos teóricos	107
2.2.- Metodología experimental ...	107
V.3.- VALORACION POR ADSORCION DE VAPO- RES BASICOS	109
3.1.- Fundamentos teóricos	109
3.2.- Dispositivo experimental ...	111
3.3.- Calibrado del aparato	111

3.4.- Descripción de una experiencia	115
V.4.- ACIDEZ DE LOS ORTOFOSFATOS DE ALUMINIO	120
4.1.- Determinación de la fuerza ácida de los centros ácidos por el método Benesi	120
4.2.- Determinación de la acidez de los catalizadores por quimisorción de amoníaco	121
VI.- DETERMINACION DE LAS CARACTERISTICAS QUE DEFINEN A UN PRODUCTO PETROLIFERO	133
VI.1.- DESTILACION A.S.T.M. (D-86-66) ...	135
VI.2.- DENSIDAD Y PESO ESPECIFICO (D-1217-54)	138
VI.3.- VISCOSIDAD CINEMATICA (D-2515-66).	142
VI.4.- ANALISIS F.I.A. (D-1319-66T)	146
VI.5.- PUNTO ANILINA (D-611-64)	152
VI.6.- TEMPERATURAS DE EBULLICION MEDIAS.	154
VI.7.- DENSIDAD API	160
VI.8.- FACTOR DE CARACTERIZACION δK_{UOP} ..	162
VI.9.- INDICE DE OCTANO	165
VI.10- INDICE DIESEL	169
VII.- CRAQUEO DE HIDROCARBUROS ALQUILAROMATICOS	169
VII.1.-METODOLOGIA EXPERIMENTAL	171
1.1.- Operaciones de craqueo a microescala	171
1.2.- Operaciones de craqueo a macroescala	173
VII.2.-RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN EL CRAQUEO CATALITICO DE n-CIMENO Y DISCUSION DE LOS MISMOS.	173
VII.3.-RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENI-	

DOS EN EL CRAQUEO CATALITICO DE DI- FERENTES HIDROCARBUROS ALQUILAROMA- TICOS	197
---	-----

VIII.-CRAQUEO CATALITICO DE OTROS COMPUESTOS

ORGANICOS	203
VIII.1.- CRAQUEO DE METILCICLOHEXANONAS.	205
VIII.2.- CRAQUEO DE n-HEXADECANO(CETANO)	207

IX.- REACCIONES DE CRAQUEO DE GAS-OIL

IX.1.- INTRODUCCION	217
1.1.- Productos obtenidos en el craqueo catalítico	218
1.2.- Variables de operación	220
IX.2.- CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS A CRAQUEAR	223
IX.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENI- DOS	226

X.- DESACTIVACION DE CATALIZADORES

X.1.- ENVENENAMIENTO REVERSIBLE PRODUCI- DO POR DEPOSICION DE CARBON EN EL TRANSCURSO DE LA REACCION	247
X.2.- DESACTIVACION DEL CATALIZADOR POR DEPOSICION DE CARBON EN FUNCION DEL TIEMPO	250
X.3.- ENVEJECIMIENTO DE LOS ORTOFOSFA- TOS DE ALUMINIO EN REACCIONES DE CRAQUEO DE p-CIMENO	254
3.1.- Nomenclatura de los ortofos- fatos envejecidos	254
3.2.- Determinación del contenido en $AlPO_4$	255
3.3.- Determinación de las isoter- mas de adsorción-desorción.	258

3.4.- Determinación de la superfi cie específica	259
3.5.- Determinación del tamaño y distribución de poros	266
3.6.- Determinación de la acidez.	276
X.4.- RELACION ENTRE LA NATURALEZA DEL PRODUCTO A CRAQUEAR Y LA CARBONI- ZACION	284
X.5.- ENVENENAMIENTO IRREVERSIBLE DE UN CATALIZADOR PRODUCIDO POR DIVERSOS AGENTES QUIMICOS	286
5.1.- Nomenclatura de catalizado- res	289
5.2.- Variación de la conversión con el porcentaje y natura- leza del veneno utilizado..	290
5.3.- Influencia de la naturaleza y concentración del veneno sobre la acidez total de los catalizadores	294
XI.- CONCLUSIONES GENERALES	297
XII.- BIBLIOGRAFIA	307
XII.1.- OBRAS DE CARACTER GENERAL CONSUL- TADAS	309
XII.2.- REFERENCIAS DIRECTAS	311
APENDICE .-.....	317

I

ESTUDIO TEORICO DE LA REACCION DE CRAQUEO CATALITICO

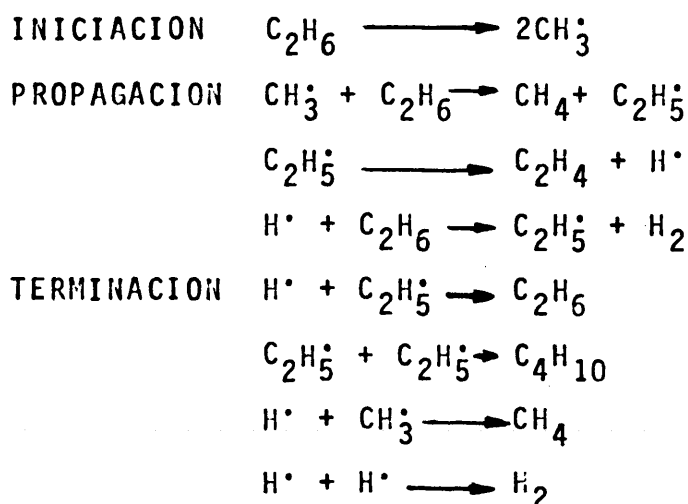
Atendiendo a su etimología, el término craqueo o "cracking" significa la descomposición de compuestos de peso molecular elevado en productos de magnitud molecular inferior, sin que ocurran transformaciones sustanciales en la estructura de los fragmentos originados en la ruptura de las moléculas. Sin embargo, refiriéndonos a los procesos de refinado del petróleo, craqueo es sinónimo de descomposición térmica o catalítica de hidrocarburos superiores- por ejemplo, los que integran las fracciones más pesadas conocidas como gas-oil y fuel-oil- con vistas a la producción de hidrocarburos ligeros, preferentemente con un contenido elevado de parafinas ramificadas, olefinas e hidrocarburos aromáticos, utilizables como combustibles en los motores de explosión.

Según las condiciones experimentales bajo las que se opera, el craqueo puede ser térmico o catalítico, diferenciándose ambos procesos, fundamentalmente, en los intermedios reactivos: radicálicos, el térmico y catiónicos el catalítico.

CRAQUEO TERMICO

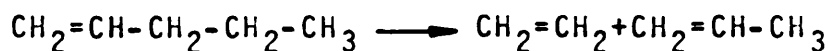
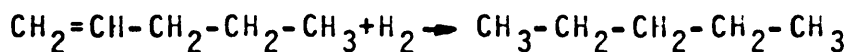
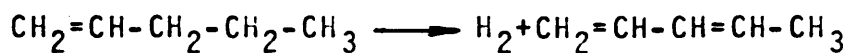
El craqueo térmico fué introducido por Burton en 1918 (1), alcanzando su máximo desarrollo, como proceso industrial, en el período 1936-1939. Las temperaturas utilizadas oscilan entre 800 y 1200°C, y las presiones entre 25 y 100 atm., obteniéndose gasolinas de buen I.O. y una elevada proporción de etileno en los gases de reacción. El proceso

transcurre vfa radicálica, esquematiz ndose a continuación para el caso concreto de la descomposición térmica del etano (2).



Por lo que se refiere a la estabilidad térmica de las moléculas de hidrocarburo puede afirmarse que:

- 1) Esta decrece al aumentar el peso molecular.
- 2) Las moléculas simétricas son más estables que sus isómeros no simétricos.
- 3) Los enlaces carbono-carbono son más estables que los carbono-hidrógeno, aumentando la dificultad de deshidrogenación con el peso molecular.
- 4) Las parafinas sufren rupturas de los enlaces carbono-carbono, como ya se ha indicado anteriormente, dando lugar a una olefina y a una parafina de menor magnitud molecular, produciéndose poco hidrógeno y poco carbón.
- 5) Las olefinas pueden experimentar hidrogenación, deshidrogenación, o ruptura de cadena:



La olefina puede, asimismo, polimerizarse por efecto de la temperatura, originando aceites pesados.

- 6) Los naftenos (cicloparafinas), son más estables que las parafinas. En la reacción de craqueo térmico tiene lugar la ruptura de los radicales alquílicos unidos al ciclo, produciendo una olefina y un ciclo con una cadena saturada. A altas temperaturas el anillo puede abrirse, transformándose en olefinas y en diolefinas.
- 7) Los hidrocarburos aromáticos son estables por debajo de los 500°C. A temperaturas superiores aparecen reacciones de deshidrogenación seguidas de condensación para dar compuestos polinucleares cada vez más complejos, hasta llegar a carbón. La estabilidad térmica decrece con el peso molecular. Las cadenas alquílicas unidas al núcleo se comportan como las parafinas, originando tolueno y estireno.

Resumiendo, podemos decir que los hidrocarburos parafinicos son los más estables, siguiéndoles las olefinas, diolefinas, naftenos de seis carbonos, naftenos de cinco carbonos y aromáticos.

CRAQUEO CATALITICO

El empleo de un catalizador en las transformaciones térmicas de hidrocarburos, provoca una completa modificación del mecanismo de ruptura de los enlaces entre átomos de carbono y aumenta la velocidad de reacción. Esto lleva consigo el poder operar en condiciones más suaves -desde el punto de vista de presión y temperatura-, eliminándose así las reacciones secundarias que producen gas, cock y residuos

pesados, a costa de una reducci3n en el rendimiento en gasolinas.

Los primeros antecedentes de este proceso son debidos a Herbst (3), y Kabayashi (4), que evidenciaron la descomposici3n de hidrocarburos sobre Kieselghur y arcillas acidas del Jap3n, aunque no se comienza a industrializar como tal proceso hasta los a3os treinta. Desde entonces, y debido al mejor control de la reacci3n, ha desplazado casi totalmente al proceso t3rmico. La reacci3n se lleva a cabo en fase de vapor, a presiones entre 1 y 4 atm. y con un tiempo de contacto variable, entre 20 seg. y 10 min. a una temperatura de 425-540°C.

CATALIZADORES UTILIZADOS

Los catalizadores utilizados son del tipo ácido, en su m3s amplia acepci3n, pudiendo clasificarse en tres grandes grupos:

- 1.- Arcillas naturales
- 2.- Catalizadores sint3ticos
- 3.- Tamices moleculares

1.- Arcillas naturales

Fueron los utilizados inicialmente, debido a su bajo coste (5,6), siendo las m3s usadas las bentonitas acidificadas. El principal constituyente de estos materiales es la montmorillonita con una composici3n equivalente a la f3rmula $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Estas sustancias suelen llevar impurezas de 3xidos met3licos-CaO, HgO, MnO₂, FeO, Fe₂O₃ etc-que, mediante sustituciones isomorfas, reemplazan parte del

óxido de aluminio en la estructura de las montmorillonitas.

La estructura de estos materiales es laminar con átomos de oxígeno por encima y por debajo de las capas de silicatos, siendo fácilmente envenenados por S y SH_2 , que se introducen entre las láminas de silicatos.

Generalmente se les suele someter a un tratamiento ácido para activarlos, pudiendo ser este de dos tipos:

a) Tratamiento ácido frío, que elimina los iones de Ca, Na y parcialmente los de Mg, no afectando a los de Al y Fe. Este tratamiento no modifica la estructura del silicato.

b) Tratamiento ácido caliente, este elimina los iones de Mg no eliminados en el tratamiento anterior, así como los de Fe y Al, afectando a la estructura del silicato.

En los tratamientos anteriormente citados se logra la sustitución de los iones metálicos por protones aumentando la actividad catalítica de los materiales en cuestión. El máximo de actividad catalítica (referida a la producción de gasolina), se alcanza cuando la mitad de los iones metálicos han sido sustituidos.

2.- Catalizadores sintéticos

El gran desarrollo que ha adquirido el proceso de craqueo catalítico ha llevado a los centros de investigación a la búsqueda de catalizadores obtenidos sintéticamente, que mejoren las propiedades de los naturales. Citaremos, a continuación, los principales:

a) Carbón activado

Consiste en un carbón obtenido a partir de carbón vegetal procedente de la madera de coco. Este catalizador presenta una gran superficie específica (aproximadamente $1.600 \text{ m}^2/\text{g.}$) y muy poca acidez total. Se ha comprobado que, utilizando este catalizador, el proceso de craqueo transcurre a través de radicales libres, debido a su poca acidez. Así, por ejemplo, se ha comprobado experimentalmente que el someter cumeno a craqueo, utilizando carbón activado como catalizador, se originan los mismos productos que al someterlo a craqueo térmico (etilbenceno y metano). Asimismo, si se someten a craqueo moléculas parafínicas lineales como cetano, tetradecano etc. se obtiene un alto rendimiento en olefinas, sobre todo propileno y butilenos, observándose una total ausencia de productos de isomerización.

b) Sílice y alúminas puras

Ni la sílice ni las alúminas por sí solas son catalizadores eficaces en las reacciones de craqueo. Así, al someter a craqueo moléculas de hidrocarburos, utilizando estos compuestos como catalizadores, se observa la formación de los productos de descomposición térmica (7).

No obstante se ha podido comprobar que pequeñas adiciones de alúminas (aproximadamente 1%) a la sílice dan lugar a un aumento sensible de la actividad catalítica, si bien ésta disminuye en un corto período de tiempo, siendo necesario para mantener la actividad catalítica constante, aumentar la proporción de alúmina hasta un 15%, aproximadamente. De forma análoga, pequeñas adiciones de sílice a las alúminas exaltan la actividad catalítica de las mismas.

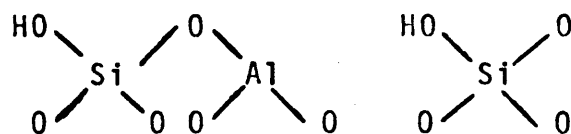
c) Mezclas de Compuestos

Frecuentemente se encuentran en la bibliografía referencias acerca de las propiedades catalíticas de mezclas constituidas principalmente por óxidos metálicos. Las propiedades catalíticas de estas mezclas derivan, esencialmente, de su constitución y del procedimiento de síntesis. Seguidamente vamos a discutir los catalizadores más importantes encuadrados dentro de esta clasificación:

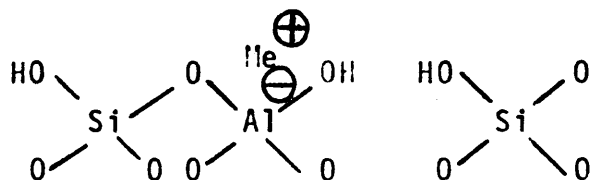
Sílice-Alúmina

El sistema sílice-alúmina ha sido uno de los más estudiados, tanto en lo que se refiere a sus características físico-químicas, como a las condiciones óptimas en las que actúa. Estos catalizadores se obtienen por calcinación parcial de sílices y alúminas hidratadas, con lo cual se logra la eliminación parcial del agua intersticial contenida en dichos compuestos. El agua que permanece unida al catalizador juega un importante papel en el mecanismo de intercambio protónico entre el hidrocarburo a craquear y el catalizador (8).

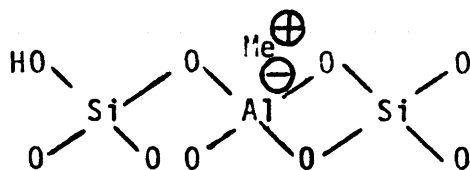
Se observa que la acidez superficial es máxima cuando la proporción de alúmina es del 50% (9). Una mayor proporción hace disminuir la acidez superficial. Estos catalizadores poseen dos tipos de centros ácidos (de Brønsted y de Lewis), habiéndose propuesto un mecanismo diferente para cada uno de estos tipos de centros por lo que se refiere a su actuación. La actividad catalítica de estos compuestos se supone relacionada con la presencia de un hipotético ácido polimérico de fórmula $(\text{HAlSiO}_4)_n$, el cual distribuido, de forma apropiada por la superficie, da origen a la formación de los centros ácidos de estos catalizadores. En general se ha propuesto la siguiente estructura para los distintos centros ácidos de estos catalizadores,



Centro ácido fuerte



Centro ácido débil



Centro neutro

Sílico-Magnésicos

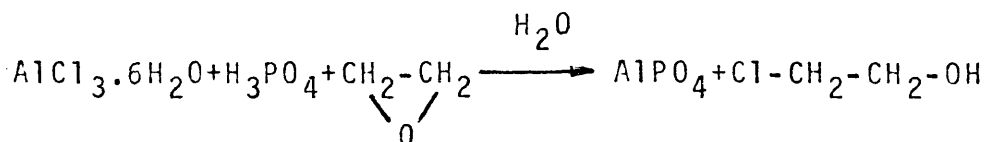
Estos catalizadores poseen una superficie específica que varía entre 300 y 500 m²/g, y un tamaño de poro de 30 a 70 Å, pero poseen una estabilidad térmica menor que los de sílice alúmina (a 760°C se vuelven cristalinos perdiendo sus propiedades y actividad)

Resultados obtenidos tanto a escala de laboratorio como industrial, indican que producen un mayor rendimiento en gasolinas que los de sílice-alúminas, siendo menor el índice de octano de estas.

Otras mezclas

Las últimas tendencias en el campo de los catali-

zadores de craqueo consisten en el ensayo de mezclas de óxidos metálicos y no metálicos, entre los que suele encontrarse, el óxido de silicio y el óxido de aluminio: $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-BCl}_3$, $\text{SiO}_2\text{-AlMe}_3$ etc. (10). Como aportación reciente al campo de los catalizadores de craqueo se encuentran los ortofosfatos de aluminio claro transparentes, denominados tipo Kearby (11), obtenidos por precipitación en presencia de óxido de etileno según el esquema:



y humidificados con alcohol isopropílico antes de ser calcinados a 650°C . Estos geles poseen mayores acideces titulables, superficie específica y estabilidad térmica que los convencionales de sílice-alúmina.

3.- Tamices moleculares

En 1964, aparecen unos nuevos catalizadores de craqueo, las zeolitas, que tienden a desplazar casi totalmente a los catalizadores anteriores. Las zeolitas son minerales con estructura formada por un armazón tridimensional de tetraedros $(\text{SiAl})\text{O}_4$, con amplios canales que recorren todo el cristal, en cuyos intersticios se alojan moléculas de agua, cationes ó aniones. Se caracterizan por poseer un contenido variable de agua en sus intersticios, que desaparecen al calentar el cristal sin que éste varíe en absoluto en su estructura y forma. Puestos en contacto nuevamente con la atmósfera recuperan el agua perdida, en una cantidad que depende de la tensión de vapor de esta. Además de por moléculas de agua los intersticios pueden estar ocupados por otras moléculas, como NH_3 , CO_2 etc. Asimismo presentan la propiedad de intercambiar iones con facilidad debido a que los canales son lo suficientemente amplios como para permitir la

libre circulación de los mismos. Además, la estructura tridimensional de la red es lo suficientemente rígida como para no sufrir modificación alguna con estos intercambios.

Las zeolitas obtenidas en forma sódica tienen poca utilidad como catalizadores, precisando de un intercambio iónico de los iones sodio por protones para poder ser utilizadas. Los iones divalentes de calcio, magnesio, o de tierras raras, lantano, cerio, etc. (12), inducen una alta actividad catalítica.

Estos catalizadores poseen, por otra parte, una mayor selectividad y conducen a un mayor rendimiento (en reacciones de craqueo) que los clásicos de sílice-alúmina.

COMPORTAMIENTO DE LOS DIFERENTES TIPOS DE HIDROCARBUROS FRENTE AL CRAQUEO CATALITICO

A continuación vamos a comentar, de forma breve, la reactividad de los diferentes tipos de hidrocarburos en el craqueo catalítico de gas-oil, que constituye la base de la alimentación a las plantas de craqueo catalítico.

a) HIDROCARBUROS PARAFINICOS

Las reacciones producidas en el craqueo catalítico de hidrocarburos parafínicos se caracterizan por:

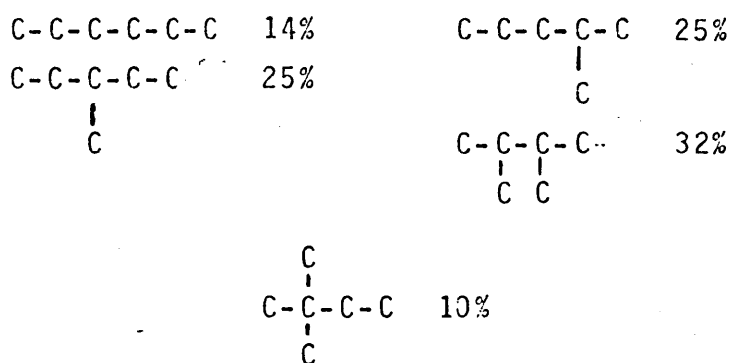
- i) Verificarse a una mayor velocidad que las reacciones térmicas.
- ii) La elevada producción de fracciones C_3 y C_4 en los gases de craqueo.
- iii) La gran influencia de la estructura y di-

mensiones moleculares de la parafina en la velocidad de reacción y en la naturaleza de los productos de reacción.

- iv) Dar lugar a un elevado porcentaje de estructuras ramificadas y aromáticas, que son el resultado de reacciones secundarias que implican la acción de los catalizadores sobre las olefinas formadas (13,7).

El aumento de la velocidad de reacción por influencia del catalizador sólo empieza a ser apreciable en las parafinas a partir de seis átomos de carbono. Así, por ejemplo, el butano y el isobutano craquean catalíticamente a una velocidad aproximadamente igual a la que se sigue en el craqueo térmico.

La influencia de la estructura de los alcanos sobre la velocidad de reacción, se pone de manifiesto al comparar el tanto por ciento de producto craqueado en el caso de los cinco isómeros del hexano, operando con un catalizador de sílice alúmina, a temperatura de 550°C y a un tiempo de residencia constante.



De estos datos puede deducirse que los compuestos que poseen átomos de carbono terciarios craquean rápidamente, mientras que los que poseen carbonos cuaternarios son los más resistentes. En los compuestos que poseen ambos

tipos de carbonos, las influencias de unos y otros se contrarrestan. Así, el 2,2,4-trimetil pentano (que contiene un carbono de cada tipo) craquea a velocidad ligeramente superior que el n-octano; el 2,4,6,6,-pentametil heptano (que posee dos carbonos cuaternarios y uno terciario) craquea más lentamente que el n-dodecano.

La influencia de la estructura de la parafina sometida a craqueo, es también importante en lo que se refiere a la naturaleza de los productos formados, si bien su importancia es menor que en el craqueo térmico. Así, por ejemplo, el n-octano a 570°C, origina, predominantemente, fracciones C_3 y C_5 , y una cantidad ligeramente menor de C_4 (14), mientras que el 2,2,4-trimetil pentano, a 500°C, origina un gas rico en metano (debido a los metilos terminales), butanos y butenos pero pobre en fracciones C_3 y C_5 . La presencia en los gases de craqueo de un 13% de n-buten-1 nos indica el elevado grado de isomerización de las olefinas en el proceso catalítico.

En el craqueo catalítico no tiene lugar la isomerización de parafinas (15), si bien las olefinas producidas sufren un grado apreciable de isomerización. Las cadenas ramificadas originan una abundante proporción de gases. Los productos líquidos son ricos en olefinas en la fracción ligera, pero pobres en la fracción pesada, en la que el porcentaje de aromáticos es elevado.

b) HIDROCARBUROS OLEFINICOS

Los hidrocarburos olefinicos son mucho más reactivos que las parafinas, craqueándose a temperaturas inferiores a éstas. El craqueo tiene lugar, aproximadamente, a una velocidad entre dos y diez mil veces superior al térmico. De la misma manera que en las parafinas, se origina una

proporción alta de fragmentos con tres y cuatro átomos de carbono, isomerizaciones del doble enlace y de esqueleto, polimerizaciones, saturaciones y formación de aromáticos.

Como ocurriría con las parafinas, el craqueo catalítico de olefinas conduce a productos líquidos que poseen un intervalo de peso molecular menor que el producido en el craqueo térmico, con mucha isomerización; la relación líquido-gas es alta y la proporción de fracciones C_2 y C_4 en los gases es mayor.

A 400°C , el n-buteno, sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO-SiO}_2$, produce isomerización a isobuteno, craqueo, polimerización, transferencia de hidrógeno para dar n-butano e isobutano, haciéndose estas reacciones más importantes al aumentar la temperatura. El n-octeno conduce aproximadamente a la misma cantidad de gases que de líquidos. La fase gaseosa contiene principalmente propileno, isobuteno, n-butenos, butano e isobutano. La fracción líquida de bajo punto de ebullición, C_5 , posee un 72% de insaturados; y la fracción C_8 un 40% de saturados muy isomerizados. Existen, asimismo, trazas de aromáticos. Las olefinas ramificadas craquean más rápidamente que las de cadena lineal. Cuando aumenta el peso molecular de los alquenos, disminuye en el colectado la proporción de moléculas de hidrocarburos con el mismo número de eslabones que los de la alimentación. Por otra parte, en el líquido colectado la proporción de moléculas saturadas aumenta, lo que refleja un incremento de las velocidades de craqueo e hidrogenación, con el peso molecular.

Los hexadecenos craquean más rápidamente que el cetano (14), y como era de esperar, los gases de craqueo contienen fracciones C_3 y C_4 con una cantidad considerable de isobutano. De nuevo, el tanto por ciento de olefinas de la fracción líquida disminuye, como era de esperar,

al aumentar el peso molecular de la olefina a craquear. La fracción C_{16} presenta un bajo contenido en olefinas, lo que nos indica que el producto no craqueado se satura e isomeriza.

Las diolefinas como butadieno, isopreno, etc. reaccionan rápidamente, con isomerizaciones, transferencias de hidrógeno, formación de aromáticos y carbonización.

Las isomerizaciones de olefinas, seguidas de saturación por transferencia de hidrógeno inter a intramoleculares son las responsables, fundamentalmente, de la formación de gasolinas de elevado I.O. y baja susceptibilidad al plomo tetraetilo.

c) HIDROCARBUROS NAFTENICOS

Los hidrocarburos nafténicos, en presencia de SiO_2/Al_2O_3 producen reacciones de deshidrogenación y rotura de enlace C-C tanto en los anillos como en las cadenas parafínicas a ellos unidas; sin embargo las aperturas de ciclos, sólo comienzan a ser importantes, por encima de los $550^{\circ}C$ (13). Los hidrocarburos nafténicos sencillos (ciclopentano, ciclohexano y decalina), presentan gran estabilidad, requiriéndose elevadas temperaturas para su descomposición. Los grupos alquílicos unidos a los anillos de cinco y seis eslabones, especialmente si su magnitud molecular es elevada, reaccionan fácilmente. De hecho la velocidad de craqueo de los naftenos parece ser que depende más de sus pesos moleculares que de su estructura. Así, todos los anillos pentagonales y hexagonales monocíclicos, bicíclicos y condensados, reaccionan a una velocidad parecida, siempre que su peso molecular sea semejante. Mediante una serie de experimentos, Greenfelder (13), ha puesto de manifiesto que los naftenos craquean a una velocidad semejante a la de las

parafinas, siempre que el número de átomos de carbono de ambos compuestos así como la cantidad y el tipo de enlaces carbono-hidrógeno existentes sean parecidos. Así, la decalina y el 2,7-dimetil octano originan conversiones prácticamente iguales al someterlos a las mismas condiciones de reacción.

Parece ser que, lo mismo que sucede con las parafinas, los hidrocarburos nafténicos no se isomerizan previamente en el craqueo catalítico, por lo que los compuestos procedentes de isomerización que han sido detectados en este proceso resultan de la isomerización experimentada por las olefinas cíclicas que se forman como intermedios de reacción, y que se saturan seguidamente por transferencia de hidrógeno (16). Así, por ejemplo, sólo se obtiene una pequeña cantidad de metilcilopentano a partir de ciclohexano, mientras el ciclohexeno a 400°C origina un 30% de metilciclopentanos y metilciclopentenos.

La estructura de los compuestos cicloparafínicos a craquear, también influye en la velocidad de reacción. Por ejemplo, la decalina, que posee carbonos terciarios, reacciona más rápidamente que el ciclohexano, que sólo posee átomos de carbono secundarios. Esto es debido a que la decalina origina cationes carbonio terciarios, estables, mientras que el ciclohexano produce cationes carbonio secundarios. Los naftenos de 9 ó 10 átomos de carbono conducen a una considerable catidad de hidrocarburos aromáticos.

La composición de los gases resultantes es semejante para los diversos tipos de naftenos; hidrógeno, propileno y butano en gran proporción, y ligeras cantidades de butilenos y propano.

Los productos líquidos son más saturados que los obtenidos a partir de las parafinas y olefinas, poseyendo un

intervalo de punto de ebullición pequeño al no contener prácticamente productos de condensación.

d) HIDROCARBUROS AROMATICOS

El craqueo catalítico de hidrocarburos aromáticos es un proceso mucho más rápido que el proceso térmico, consistiendo principalmente en la pérdida de las cadenas alquílicas unidas al núcleo, sin ruptura de éste. De esta forma, los etíl, isopropíl, n-butíl y amílbencenos originan casi exclusivamente benceno.

Thomas (17), Greensfelder (18) y Andreu (19), han puesto de manifiesto en sus investigaciones que la reactividad de los compuestos alquiaromáticos frente al craqueo catalítico aumenta en el mismo orden que lo hace la estabilidad de los cationes carbonio originados por la ruptura de los enlaces $C_{arom}-C_{alif}$. Por otra parte, se ha observado que la reacción es reversible en el intervalo de presiones y temperaturas en que se realiza el proceso.

Los polimetilbencenos son tanto más fácilmente degradables cuanto mayor es el número de metilos unidos al anillo. La reacción de alquilación siempre va acompañada de isomerizaciones y desproporciones. Así, el p-xileno a 500°C conduce a una mezcla en equilibrio de los tres xilenos y a tolueno y trimetilbencenos como productos de desproporción.

Los alquilnaftalenos reaccionan de forma análoga a sus homólogos, los alquilbencenos. Según esto, los metilnaftalenos son más resistentes al craqueo catalítico que los etilnaftalenos y éstos más que los terciobutilnaftalenos. Este comportamiento tiene gran importancia debido a que los productos de alimentación a la planta de craqueo catalítico

en las refinerías, son ricos en metilnaftalenos.

Así, pues, el orden de reactividad de los diferentes hidrocarburos frente al craqueo catalítico es el siguiente: Olefinas>aromáticos con cadenas laterales de más de cuatro carbonos>naftenos>poliaromáticos>parafinas>aromáticos no sustituidos.

Este orden difiere esencialmente del seguido en el craqueo térmico, observándose las siguientes diferencias entre ambos:

1.- En el craqueo catalítico se producen menos metano y etano que en el proceso térmico y una mayor proporción de propano y butano.

2.- Mayor proporción de hidrocarburos ramificados (ausentes en el craqueo térmico).

3.- Mayor número de reacciones secundarias, en las olefinas: saturación, craqueo, isomerización y polimerización.

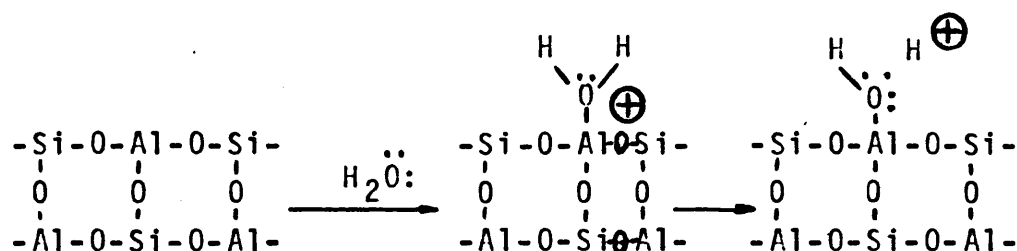
4.- Menor formación de diolefinas.

5.- Mayor formación de aromáticos.

MECANISMO DEL CRAQUEO CATALITICO

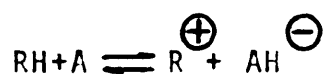
Aunque el mecanismo de reacción en el craqueo catalítico no está totalmente esclarecido, se admite, en la actualidad, que transcurre a través de cationes carbonio. La actividad catalítica se supone que está ligada a la presencia de átomos deficientes electrónicamente sobre la superficie del catalizador, capaces de coordinar moléculas de agua

u otras bases de Lewis, con liberación ulterior de protones (centros de Brønsted) que son aceptados por las moléculas de los hidrocarburos a craquear. Este proceso puede esquematizarse de la siguiente forma:

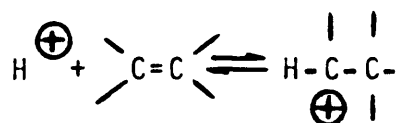


En general, los compuestos insaturados incorporan un protón al doble enlace para formar un ión carbonio que experimenta, posteriormente, una serie de rupturas. Si el compuesto sometido a craqueo catalítico es una parafina o un nafteno, se plantea el problema de determinar la fase de iniciación de la reacción puesto que estos no poseen dobles enlaces, ni electrones aptos para experimentar el ataque del protón.

Bloch, Pines y Schimerling (20), suponen que tiene lugar una reacción de transferencia de un ión hidruro



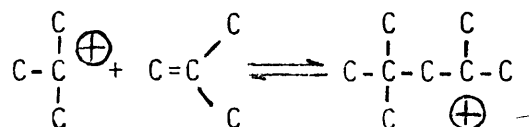
Thomas (9), propone como primer paso de la reacción, un proceso térmico que origina una olefina, la cual se combina con un protón de la superficie del catalizador (centro ácido de Brønsted), originándose un ión carbonio. La formación del catión a partir de la olefina se puede esquematizar de la forma:



si la olefina formada es asimétrica, el protón se une preferentemente a uno de los átomos de carbono etilénicos.

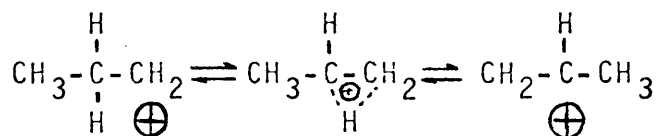
Evans y Polany (21), han obtenido expresiones cuantitativas a partir de las energías de enlace y de los potenciales de ionización, conducentes al conocimiento del catión que se forma preferentemente. A partir de propileno, por ejemplo, la formación del catión secpropilo, es 7 Kcal/mol mas exotérmica que la del n-propilo.

De forma análoga a la adición de un protón a una olefina se puede producir la adición de ésta a un ión carbonio (formado anteriormente), pudiéndose originar así iones poliméricos. Por ejemplo el ión dímero del isobuteno sería:

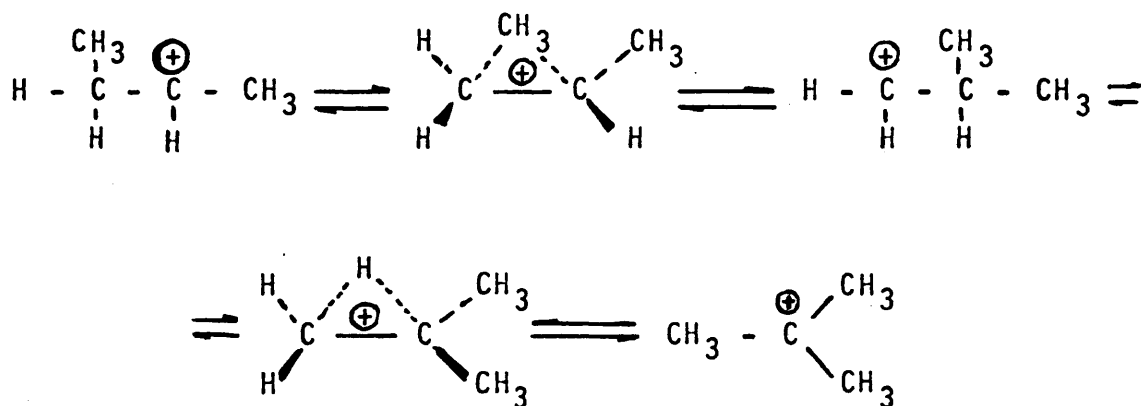


Tanto si se admite el mecanismo propuesto por Thomas para la iniciación del craqueo catalítico, como si se admite el de Bloch, Pines y Schmerling, se llega a un ión carbonio que puede experimentar diferentes transposiciones que determinan la estructura de los productos finales. Estos, en general, dan lugar a iones de mayor estabilidad. Seguidamente se indican dos de las más importantes transposiciones que ocurren en los iones carbonio formados.

a) Transposición de un catión carbonio primario (n-propilo) a uno secundario, más estable, por desplazamiento de un protón.

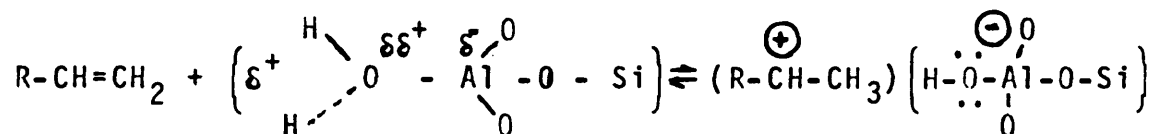


b) Isomerización de un catión secundario a uno terciario más estable, por transposición de un grupo metilo

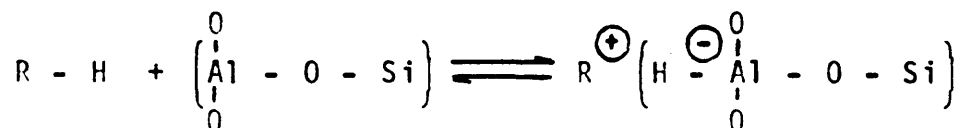


Actualmente a la vista de los resultados obtenidos por intercambio de deuterio-hidrógeno (22), entre butano en presencia de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, parece ser que también intervienen en la iniciación de la reacción de craqueo catalítico, los centros ácidos de Lewis del catalizador, debido a la posibilidad de coordinación del hidrocarburo con los átomos de aluminio deficientes en electrones. Así pues, la fase de iniciación puede esquematizarse de la siguiente forma:

Centro ácido de Brønsted (transferencia de protón)



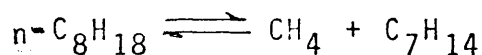
Centro ácido de Lewis (transferencia de ión hidruro)



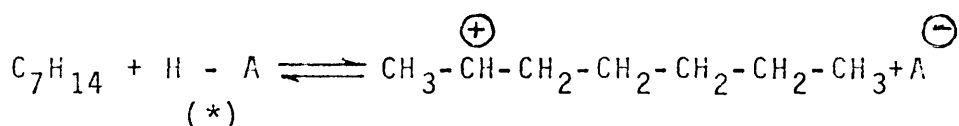
Para ilustrar el mecanismo del craqueo catalítico, consideraremos brevemente la serie de reacciones que tienen lugar en el craqueo catalítico del n-octano sobre sílice-alú

mina, teniendo presentes las consideraciones anteriormente citadas.

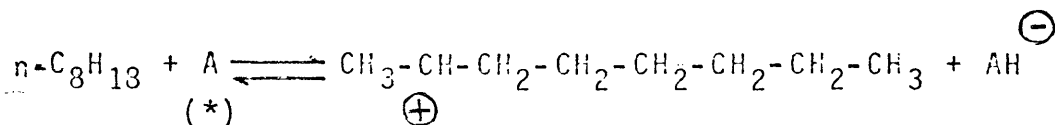
1º.- La reacción comienza con un suave craqueo térmico que dá lugar a la formación de una olefina



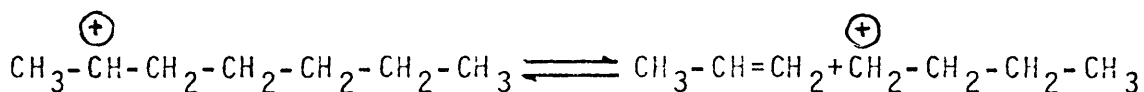
2º.- El hepteno formado se une a un centro de Brønsted de la superficie del catalizador, el cual cede un protón, formándose un catión carbonio que queda adsorbido



3º.- Asimismo, puede ocurrir la cesión de un ión hidruro de la molécula orgánica a un centro ácido de Lewis, generándose un catión carbonio que quedaría adsorbido. El ca tión formado será secundario debido al mayor porcentaje de hidrógenos secundarios de la molécula



4º.- El ión carbonio formado por cualquiera de los dos pasos anteriores se excinde por el enlace carbono-carbono situado en la posición β con respecto al carbono que soporta la carga positiva:

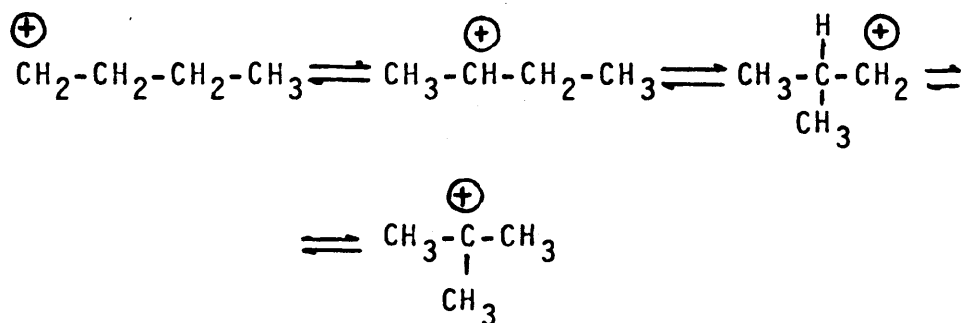


De esta ruptura puede deducirse que, a partir de un ión car bonio secundario, se forma propileno, preferentemente; el bu teno tendrá su origen principalmente en un ión carbonio ter

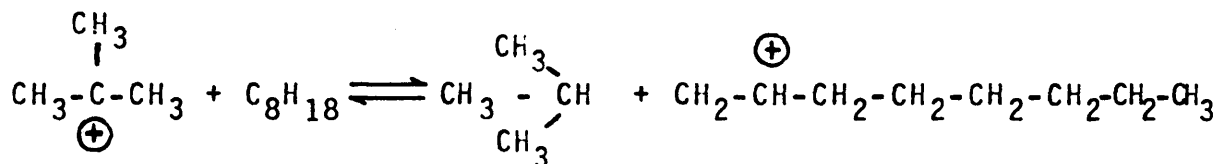
(*) A. Centro activo del catalizador

ciario. Esto explica el elevado porcentaje de estos hidrocarburos en los gases resultantes de la reacción.

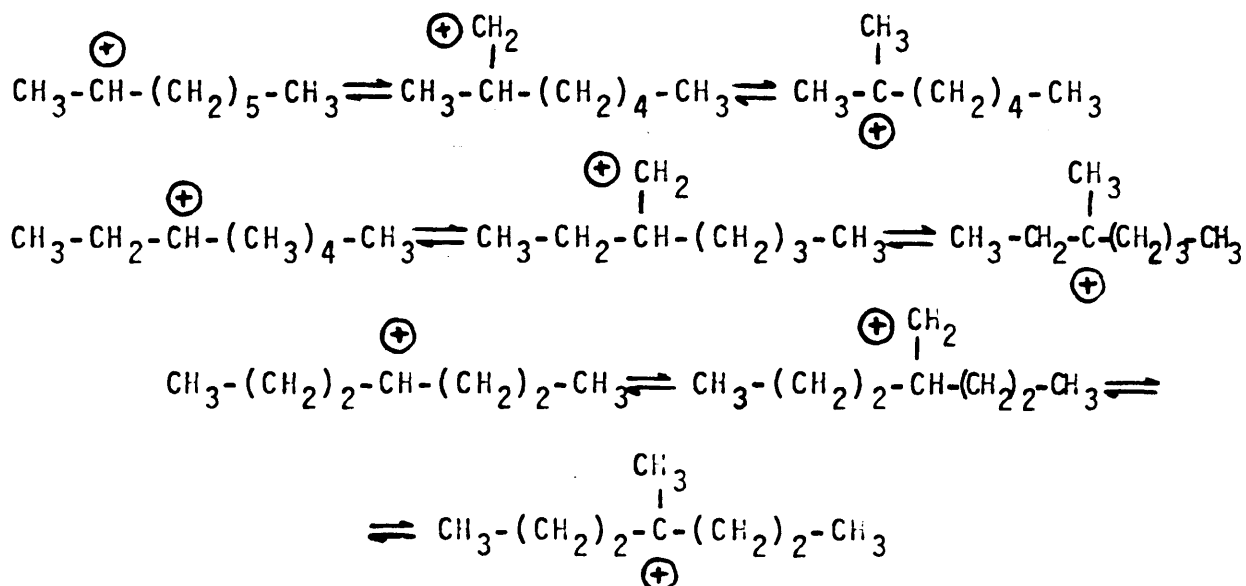
5º.- Los cationes carbonio primarios formados, se isomerizan a secundarios o terciarios, de mayor estabilidad:



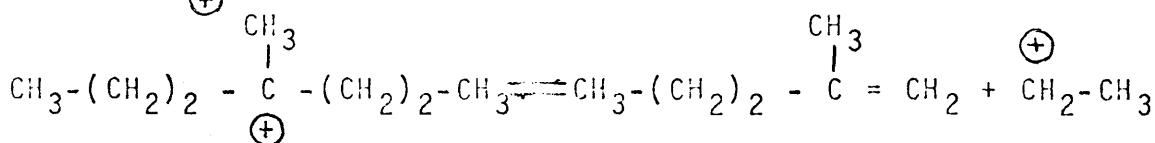
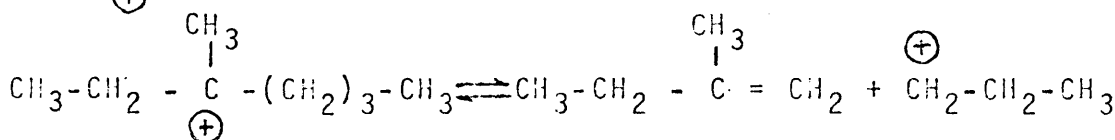
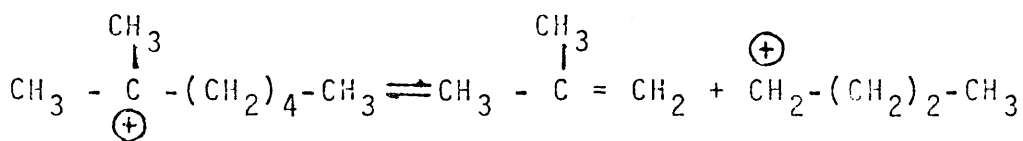
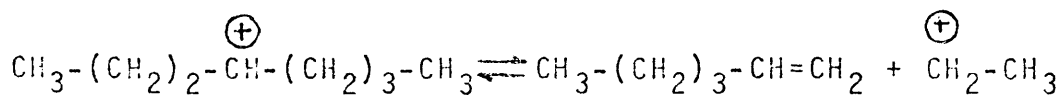
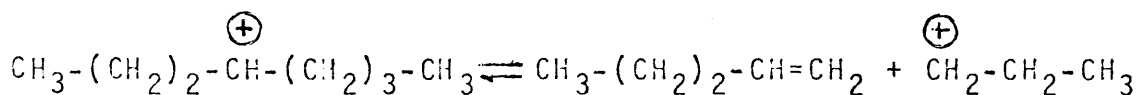
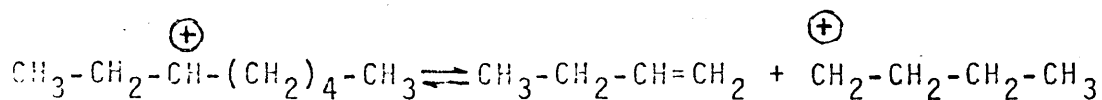
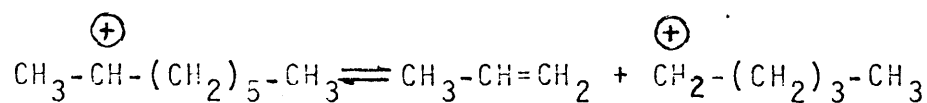
6º.- El ión carbonio estable formado en el paso anterior, reacciona con una nueva molécula de octano para dar isobutano y un nuevo ión octilo



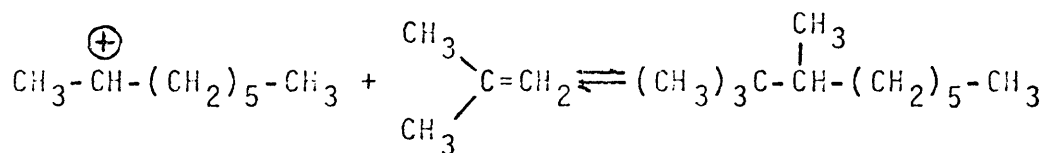
7º.- Los iones octilo formados experimentan una serie de transposiciones para alcanzar estructuras más estables



Todas estas especies catiónicas formadas pueden reaccionar con otra molécula de n-octano o excindirse por la posición B respecto al carbono que soporta la carga negativa:

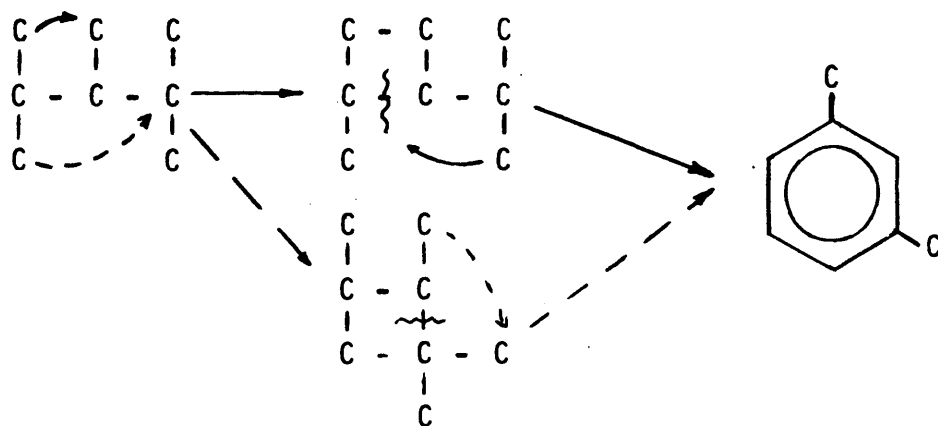


8º- Asimismo, los cationes formados pueden adicionarse a moléculas de olefina, originando compuestos de mayor magnitud molecular que el hidrocarburo de partida:

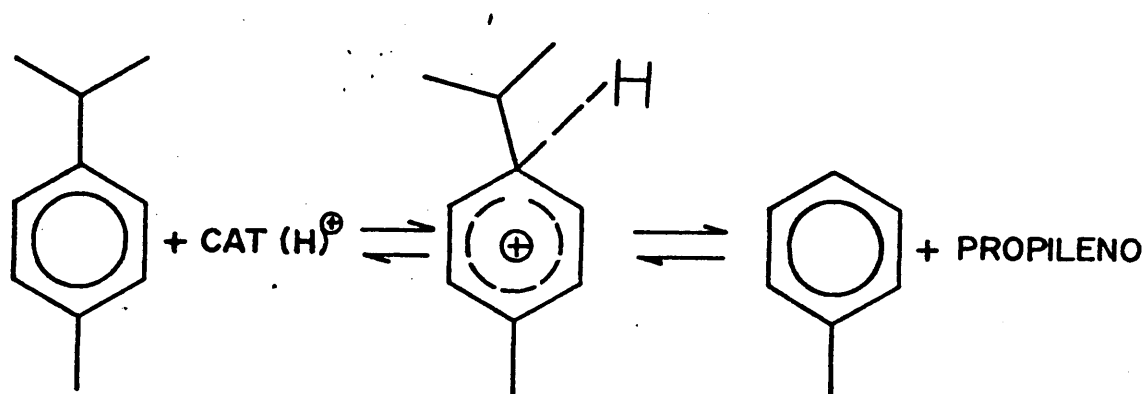


La presencia de aromáticos se justifica a través de reacciones secundarias, entre un ión carbonio y una olefina, que originan como productos una parafina y un ión carbonio olefínico. Este reacciona con una olefina dando un nuevo ión carbonio y una diolefina. La diolefina puede, por un mecanismo análogo, transformarse en una triolefina, la cual se isomeriza a un compuesto aromático. Pines y col (23), admi-

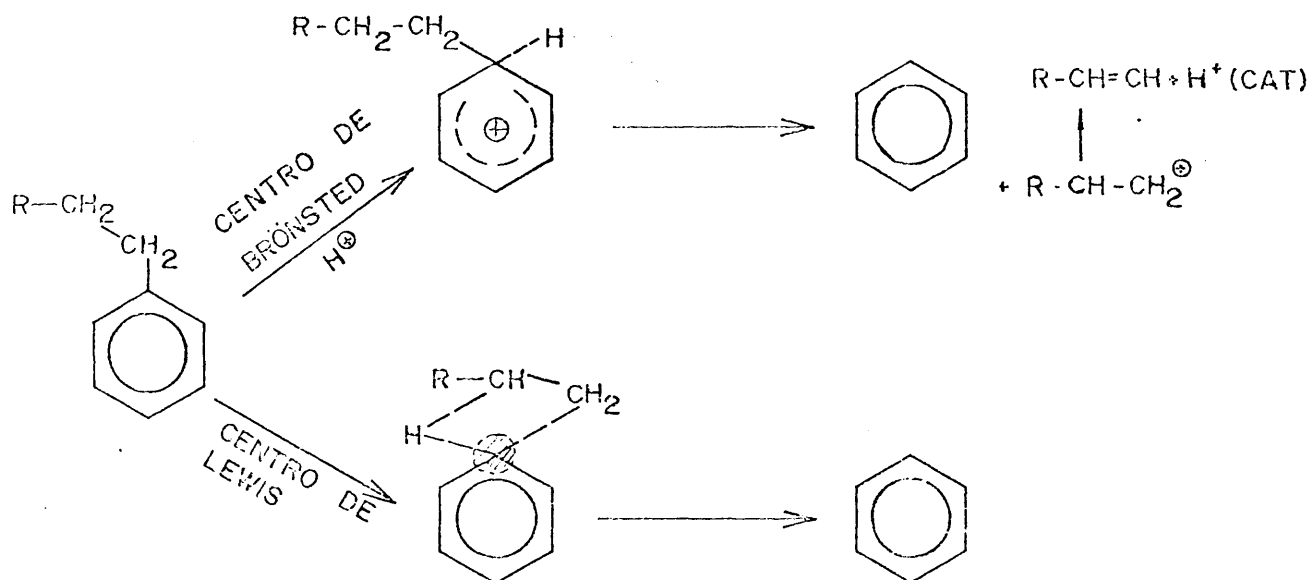
ten la formación de xilenos a partir de uno de los isómeros del octano (2,3,4-trimetil pentano) de acuerdo con el siguiente esquema de reacciones



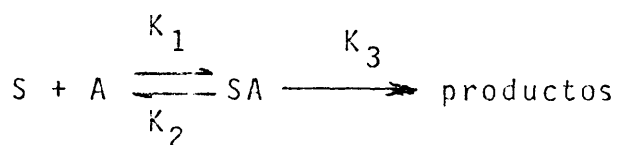
Para la reacción de dealquilación de alquilaromáticos Thomas (9), propone un mecanismo iónico que, aplicado al caso del p-cimeno, aparece esquematizado a continuación:



Posteriormente Andreu y col. (24), han propuesto un mecanismo generalizado, haciendo intervenir a los dos no posibles tipos de centros ácidos. En el caso particular de butilbenceno, este mecanismo aparece esquematizado a continuación.



Todos estos mecanismos de dealquilación responden a un esquema cinético de primer orden, propuesto por la mayoría de los autores que han investigado sobre el tema (24 a 23)



donde: S es el sustrato aromático

A es el centro activo del catalizador

siendo factible a partir de este esquema cinético deducir la siguiente expresión cinética (30), ajustable a una recta y de la que se pueden extraer todos los parámetros cinéticos

$$\frac{dn}{dt} = k_3 B_0 - n \frac{dn/dt}{P_S}$$

donde B_0 es el número de centros ácidos del catalizador

P_S es la presión parcial de hidrocarburo

$$G = K_2 + K_3 / K_1$$

dn/dt es el número de moles convertidos por unidad de tiempo.

II

PLAN DE TRABAJO

A la vista de los antecedentes bibliográficos expuestos anteriormente, y siguiendo una línea de trabajo ya iniciada en este Departamento por J.M. Marinas (31), nos pareció de sumo interés continuar profundizando en el conocimiento del comportamiento de los ortofosfatos de aluminio, gelificados en diversos medios, como catalizadores en la reacción de craqueo de una amplia gama de hidrocarburos.

Las etapas seguidas en el estudio de los ortofosfatos de aluminio utilizados como catalizadores de craqueo, se detallan a continuación:

1º.- Síntesis de diversos ortofosfatos de aluminio, variando las condiciones de floculación.

2º.- Determinación de las propiedades texturales de los catalizadores utilizados: superficie específica, naturaleza, tamaño y distribución de poros.

3º.- Medida de la acidez superficial y del número de centros activos de diferente "fuerza ácida", utilizando diversos métodos.

4º.- Ensayos de craqueo catalítico de diferentes tipos de hidrocarburos (alquilaromáticos, nafténicos y parafínicos), y análisis de los productos de reacción, mediante técnicas cromatográficas.

5º.- Ensayos de craqueo de gas-oil tipo, y análisis

de los productos obtenidos mediante ensayos normalizados ASTM.

6º- Estudio de la desactivación de los catalizadores utilizados por deposición de carbón, mediante diversas técnicas, tanto físicas como químicas.

7º- Estudio del envenenamiento de dichos catalizadores, originado por azufre y nitrógeno, en la reacción de craqueo de p-cimeno.

III

SINTESIS Y NOMENCLATURA DE CATALIZADORES

Los distintos catalizadores preparados y descritos en esta Memoria se designan arbitrariamente, por las letras B, S y A7. Cuando alguno de ellos va seguido de una letra (A7R, BC, SE, etc.), indican variantes en el compuesto original bien sean envejecimiento por reacciones sucesivas, deposición de carbón, etc. Así la letra R indica que el catalizador ha sido utilizado y regenerado posteriormente un número determinado de veces. La letra C indica que posee depositado carbón generado en el transcurso de la reacción. Por último la letra E indica que el catalizador se encuentra totalmente desactivado por deposición de carbón.

CATALIZADOR B

Este catalizador se obtiene siguiendo el método descrito por Kearby (11), con ligeras variantes.

Se mezclan 308 g. de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 480 ml de agua destilada y 84,8 ml de H_3PO_4 (al 85%), agitándose el conjunto hasta formar una disolución homogénea, manteniéndose el matraz de reacción dentro de un baño agua-hielo a 0°C . Seguidamente se añaden, en el intervalo de un hora, 300 ml de óxido de etileno en pequeñas porciones, agitando continuamente la mezcla. Cuando se ha añadido practicamente todo el óxido de etileno aparecen unos grumos blancos, haciéndose la masa de reacción más viscosa a medida que va progresando la adición del oxirano. Finalizada ésta, se deja reposar el gel una media hora a 0°C , en un baño agua-hielo, y seguidamente 24h

a temperatura ambiente, al cabo de las cuales la mezcla de reacción precipita, floculando por completo.

Este gel se macera y lava con alcohol isopropílico tres veces, y se seca durante 24h. en una estufa a 100-110°C. Se calcina seguidamente durante tres horas a 650±10°C y otra media hora a 700±10°C, en un horno de mufla.

CATALIZADOR S

Este gel de fosfato de aluminio se obtiene introduciendo ligeras modificaciones en el método seguido por J. M. Marinas (31), para la gelificación, en medio básico, del ortofosfato de aluminio.

Se mezclan 278 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 400 ml de agua destilada y 70,8 ml de H_3PO_4 (al 85%). Se agita la disolución hasta formar una mezcla homogénea, enfriándose seguidamente hasta una temperatura de 10°C. Se añade a continuación, en pequeñas porciones, una disolución de hidróxido amónico 0,1M controlándose la neutralización mediante la toma periódica de muestras, que son valoradas por métodos conductimétricos. La precipitación comienza a pH=4, siendo total a pH=6,2.

El gel se deja estar una noche a temperatura ambiente al cabo de la cual ha floculado por completo. Seguidamente se lava con alcohol isopropílico y se calcina durante tres horas en un horno de mufla a 650±10°C.

CATALIZADOR A7

Este catalizador se obtuvo, asimismo, en medio de óxido de etileno, siendo utilizado un número elevado de reacciones al objeto de poseer un catalizador totalmente enveje-

cido y así poder estudiar el efecto de la desactivación en el rendimiento de la reacción.

IV

DETERMINACION DE LAS
PROPIEDADES TEXTURALES
DE LOS CATALIZADORES

IV.1.- ESTRUCTURA DE SOLIDOS POROSOS

Es de sobra conocida la importancia que presentan, tanto a nivel industrial como de laboratorio, los sólidos porosos. Estas sustancias se caracterizan por poseer una elevada superficie interna, que les confiere la propiedad de adsorber gases, vapores y disoluciones. La estructura de dichas sustancias suele caracterizarse, con independencia de su composición química, por los siguientes parámetros:

- a) SUPERFICIE ESPECIFICA- S_{esn} (expresada en m^2/g)
- b) VOLUMEN ACUMULADO DE POROS- ΣV_p (expresada en ml de líquido absorbido por gramo)
- c) DIAMETRO MEDIO DE PORO- \bar{d}_p (expresado en Å)
- d) FUNCION DE TAMAÑO Y DISTRIBUCION DE POROS- $\frac{dV_p}{d\bar{d}_p} = f(\bar{d}_p)$ (expresada en $cm^3/g/\text{Å}$).

Los valores de estos parámetros se obtienen, generalmente, a partir de las medidas de adsorción-desorción de gases (32). Los gases más utilizados son el nitrógeno, el argón y ciertos hidrocarburos ligeros. Fruto de las experiencias de adsorción-desorción, son las correspondientes isotermas, que nos relacionan la cantidad de gas adsorbido o desorbido (X_a , en cm^3 (C.N.)), por gramo de adsorbente, con la presión relativa (p/p_0 =presión de adsorción/presión de saturación del adsorbato líquido utilizado). A partir de las isotermas y, mediante diversos procedimientos de cálculo, pueden determinarse todos los parámetros anteriormente citados.

IV.2.- SUPERFICIE ESPECIFICA DE COMPUESTOS SOLIDOS

Teoría de Brunauer, Emmett y Teller

Estos autores (33), en 1934, enunciaron una teoría basada en admitir las fuerzas activas presentes en la condensación de vapores, son los responsables de los enlaces de adsorción multimoleculares (en multicapa), relacionando la velocidad de condensación de las moléculas de un gas sobre una película ya adsorbida, con la velocidad de evaporación de dicha película, y considerando un número in finito de capas superpuestas, se llega a la ecuación:

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot P}{(p_0 - p) (1 + (C-1)p/p_0)} \quad (IV.1)$$

donde p_0 es la presión de saturación del gas

p es la presión del sistema

V_m es el volumen adsorbido en monocapa

$$C = e^{(E_1 - E_l)/RT} \quad \begin{cases} E_1 \text{ es el calor de formación de la monocapa.} \\ E_l \text{ es el calor de licuación del gas adsorbido} \end{cases}$$

Esta ecuación puede expresarse en forma lineal

(IV.2):

$$\frac{P}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad (IV.2)$$

a partir de la cual se puede calcular el volumen adsorbido en monocapa, V_m , como la inversa de la suma de la pendiente y la ordenada. Una vez conocido este valor resulta fácil determinar la superficie específica, S_{esp} . En principio, ésta habría de calcularse multiplicando el área de la proyección plana de la molécula de gas adsorbido por el número de éstas que integran la monocapa. Brunauer, Emmett y Teller suponen que la densidad de una multicapa adsorbida es igual a la densidad del líquido a esa misma temperatura. Si se supone que la estructura del líquido correspondiente a un empaquetamiento en esferas de diámetro "d", la superficie de una molécula viene dada por (IV.3)

$$S = 1/2 d^2 \sqrt{3} A^2 \quad (IV.3)$$

y su volumen por (IV.4)

$$V = 1/2 d^3 \sqrt{2} = \frac{M \cdot V_{sp}}{6,022 \cdot 10^{23}} \cdot 10^{24} A^3 \quad (IV.4)$$

de (IV.3) y (IV.4) se puede deducir que:

$$S = 1/2 \sqrt{3} \sqrt[3]{2V^2} = 1,530 \cdot \sqrt[3]{M^2 \cdot V_{sp}^2} A^2 \quad (IV.5)$$

donde, M es el peso molecular del adsorbato, y V_{sp} el volumen específico del adsorbato líquido en ml/g. Utilizando la expresión (IV.5), se deduce que el valor de la superficie específica para la molécula de nitrógeno (gas utilizado en nuestras experiencias), es $16,27 A^2$.

Utilizando este valor, la superficie específica de un sólido viene dada por la expresión (IV.6) deducida por Brunauer, Emmett y Teller:

$$S_{SET} = \frac{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 16,27 \cdot 10^{-20}}{\text{masa sustancia(g)}} \cdot \frac{V_m}{22414} m^2/g$$

$$S_{\text{BET}} = \frac{4,38 \cdot V_m}{\text{masa sust. (g)}} \text{ m}^2/\text{g}$$

(IV.6)

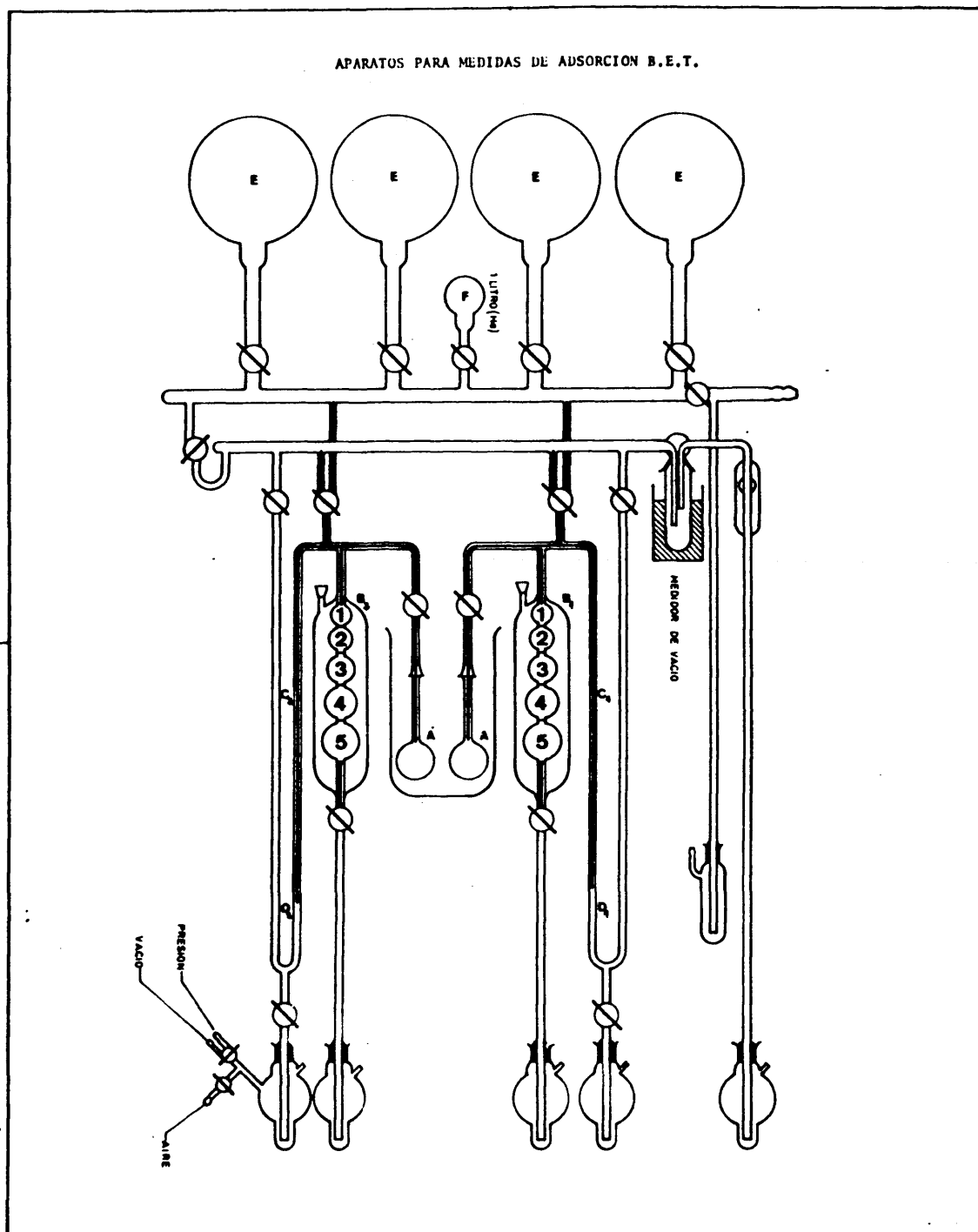
IV.3.- SUPERFICIE ESPECIFICA DE LOS ORTOFOSFATOS DE ALUMINIO

3.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

La determinación de las áreas superficiales de los catalizadores obtenidos por nosotros para la realización de esta Memoria se han realizado por adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido en un aparato de adsorción tipo BET, que presentamos esquemáticamente en la Fig.1. Consta -como partes esenciales- de portamuestras (A), capaces de ser introducidos en un vaso Dewar conteniendo nitrógeno líquido, buretas de cinco bulbos (B) para ajustar el volumen de gas, manómetro (C) con una rana normal y otra capilar separados por un cerrase (D), matraces (E), conteniendo nitrógeno -que se utiliza en las medidas, y de helio (F), para calibrar el aparato. Completan el dispositivo un sistema productor de vacío- entre 10^{-4} y 10^{-5} mmHg, originado por una bomba rotatoria y una difusora de mercurio, -medidor del mismo- del tipo Pirani-Penning y un termómetro de oxígeno del tipo Farkas y Melville. El nivel del mercurio en el manómetro y en la bureta de cinco bulbos puede ajustarse mediante presión o vacío utilizando un juego de llaves dispuesto convenientemente.

En todas las medidas se ha utilizado nitrógeno de alta pureza y carente de humedad.

La desgasificación de las muestras se ha realizado sometiénolas a una presión de 10^{-4} - 10^{-5} mmHg durante pe



ríodos de 12 horas a la temperatura ambiente.

El calibrado del aparato ha sido llevado a cabo, según un procedimiento ya realizado anteriormente en este Departamento (31), resumiéndose los valores obtenidos en la Tabla I

Tabla I

Factores totales del aparato

<u>n° de bulbo</u>	<u>Factor total</u>
1	2,606
2	4,315
3	7,436
4	16,404
5	35,945

3.2. FACTOR DE ESPACIO MUERTO

Se define el factor de espacio muerto del aparato como el volumen gaseoso que, en condiciones normales de presión y temperatura, penetra en el espacio muerto-volumen de portamuestras desde la llave que lo une al sistema por cada milímetro de presión de gas.

La determinación se realiza midiendo la cantidad de helio-gas que no se adsorbe- que lo ocupa en condiciones normales de presión y temperatura, debiendo confirmarse el factor de espacio muerto por varias lecturas diferentes. A título de ejemplo, en la Tabla II se recogen los datos de una serie de medidas para realizar a continuación los cálculos pertinentes:

Tabla II
Determinación del factor de espacio muerto

Medidas	Bulbos	P (mmHg)	T ^a amb (°C)	P _{corg} (mmHg)	P _{atm corg} (mmHg)
1	Todos llenos de Hg	201,8	22,0	201,0	708,8
2	Idem (porta abierto)	89,2	22,0	88,9	708,8
3	3 bolas con Hg	67,8	22,0	67,5	708,8
4	3 bolas con Hg	45,1	22,0	44,9	708,8

Cálculo del factor de espacio muerto

He introducido en el sistema

Medida 1

$$V_1 = \frac{2,606 \cdot 201,0}{295,2} = 1,77 \text{ cm}^3$$

Medida 2

$$V_2 = \frac{2,606 \cdot 88,9}{295,2} = 0,78 \text{ cm}^3$$

Medida 3

$$V_3 = \frac{4,315 \cdot 67,5}{295,2} = 0,98 \text{ cm}^3$$

He que penetra en el portamuestras

$$V_1 - V_2 = 1,77 - 0,78 = 0,99 \text{ cm}^3$$

$$V_1 - V_3 = 1,77 - 0,98 = 0,79 \text{ cm}^3$$

Factor de espacio muerto

$$f_1 = \frac{0,99}{88,9} = 0,0112 \text{ cm}^3/\text{mmHg}$$

$$f_2 = \frac{0,79}{67,5} = 0,0117 \text{ cm}^3/\text{mmHg}$$

$$f_{\text{medio}} = 0,0115 \text{ cm}^3/\text{mmHg}$$

3.3. DETERMINACION DE LAS SUPERFICIES ESPECIFICAS

Para la determinación de la superficie específica de un catalizador, se introduce en el aparato una cierta cantidad de nitrógeno proveniente de uno de los matraces E (Fig 1), de modo que llene la rama capilar del tubo portamuestras, la bureta de cinco bulbos y el manómetro; el nivel de mercurio de la bureta debe enrasarse en la traza inferior de la última bola. El volumen de nitrógeno admitido se calcula mediante la presión correspondiente (Tabla III, medida 1) a la temperatura de la experiencia. Se abre la llave que cierra el portamuestras y parte del nitrógeno es adsorbido por el catalizador; una nueva lectura manométrica nos permite conocer el nitrógeno remanente y, por diferencia, los moles adsorbidos a la presión de trabajo. Cada determinación de este tipo nos proporciona un punto de la isoterma B.E.T.

Como ejemplo de aplicación del método, en la tabla III, se recogen los datos obtenidos por nosotros para el catalizador B virgen, realizándose el cálculo completo seguido para la determinación de la superficie específica de dicho catalizador.

En las condiciones de trabajo, el nitrógeno no se comporta como un gas ideal, lo que hace necesario introducir en los cálculos la corrección oportuna. Esta corrección se realiza utilizando la gráfica que aparece en la Fig. 2.

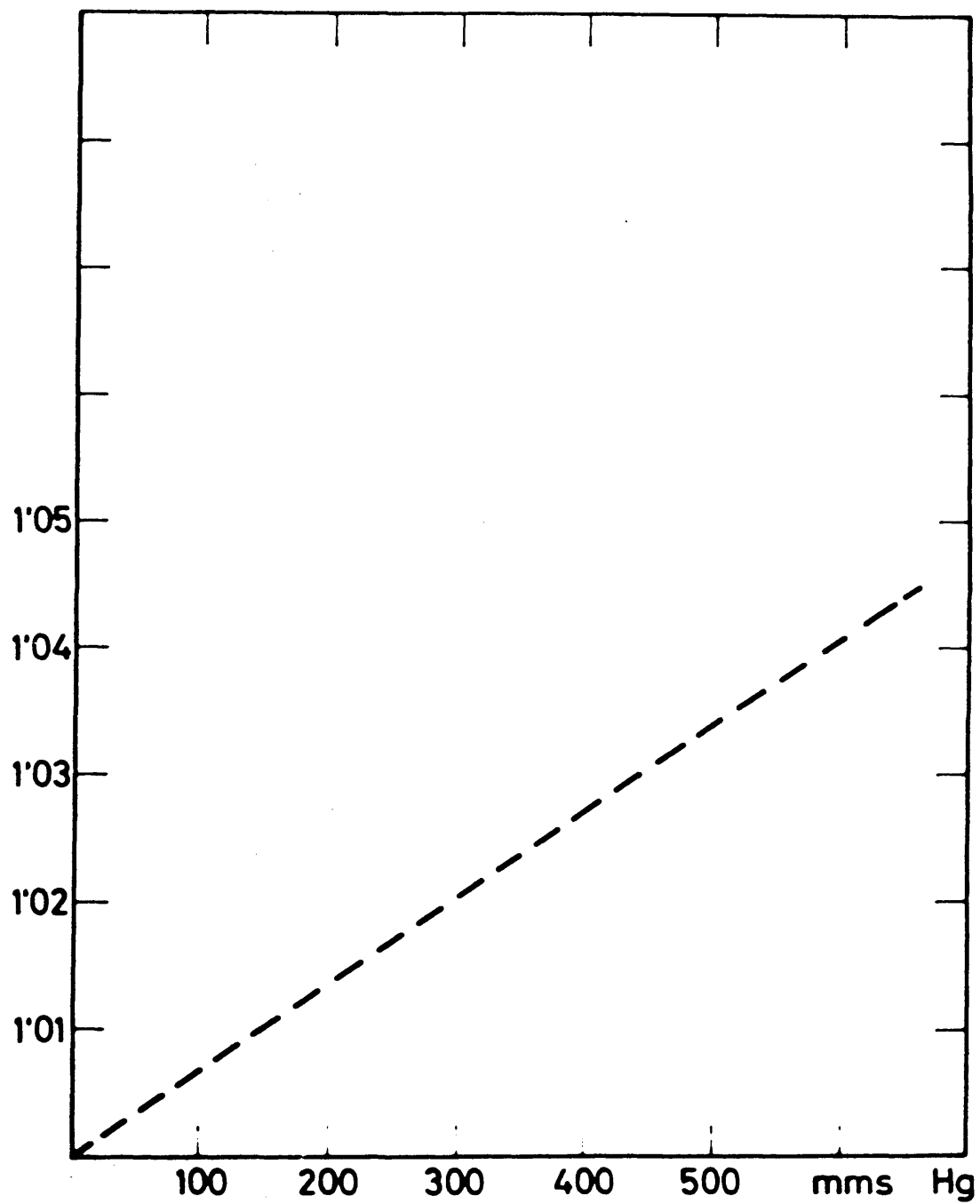


Fig. 2
Corrección del nitrógeno como gas
perfecto, en función de la presión

Tabla III

Adsorción de nitrógeno sobre el catalizador, B virgen. Valores de las variables a considerar en el cálculo de la su perficie del catalizador

Medidas	Bulbos	P(mmHg)	T ^a amb (°C)	P _{corr} (mmHg)	P _{atm} (mmHg)*
1	Todos llenos de Hg	173,5	22,0	172,8	708,8
2	Idem(porta abierto)	87,9	22,0	87,6	708,8
3	5 ^a bola con Hg	149,6	22,0	149,0	708,8
4	5 ^a y 4 ^a con Hg	216,7	22,0	215,8	708,8
5	5 ^a 4 ^a y 3 ^a con Hg	263,0	22,0	261,9	708,8

Para una fácil comprensión de los cálculos, es preciso considerar que, en las condiciones de equilibrio el nitrógeno ocupa: la bureta de cinco bulbos, la región capilar, el espacio muerto y parte de él es adsorbido por la muestra. Sólomente en la "medida 1" -con la llave del portamuestras cerrada-, el gas sólo ocupa las dos primeras partes.

Seguidamente detallamos el cálculo seguido para la determinación del volumen adsorbido de nitrógeno a cada presión.

1.- Volumen de nitrógeno introducido en el sistema.

(*) Esta presión coincide con la presión de saturación del nitrógeno a la temperatura de la experiencia.

Medida 1

$$V_1 = \frac{35,945.173,5}{295,2} = 21,26 \text{ cm}^3$$

2º- Volumen de nitrógeno remanente despues de ca
da adsorción.

Medida 2

$$P = 87,9 \text{ mmHg}$$

$$V_2 = \frac{35,945.87,9}{295,2} + 87,9.0,0115.1,006^{(*)} = 10,74 \text{ cm}^3$$

Medida 3

$$P = 149,0 \text{ mmHg}$$

$$V_3 = \frac{16,404.149,0}{295,2} + 149,0.0,0115.1,010^{(*)} = 10,00 \text{ cm}^3$$

Medida 4

$$P = 215,8 \text{ mmHg}$$

$$V_4 = \frac{7,936.215,8}{295,2} + 215,8.0,0115.1,015^{(*)} = 8,32 \text{ cm}^3$$

Medida 5

$$P = 261,9 \text{ mmHg}$$

$$V_5 = \frac{4,315.261,9}{295,2} + 261,9.0,0115.1,018^{(*)} = 6,52 \text{ cm}^3$$

3º- Volúmen de nitrógeno adsorbido

Medida 2

$$P = 87,9 \text{ mmHg}$$

(*) Corrección debida al comportamiento no ideal del nitrógeno a la presión correspondiente.

$$V_{ads} = V_1 - V_2 = 21,26 - 11,74 = 9,52 \text{ cm}^3$$

Medida 3

$$P = 149,0 \text{ mmHg}$$

$$V_{ads} = V_1 - V_3 = 21,26 - 10,00 = 11,26 \text{ cm}^3$$

Medida 4

$$P = 215,8 \text{ mmHg}$$

$$V_{ads} = V_1 - V_4 = 21,26 - 8,32 = 12,94 \text{ cm}^3$$

Medida 5

$$P = 261,9 \text{ mmHg}$$

$$V_{ads} = V_1 - V_5 = 21,26 - 6,52 = 14,74 \text{ cm}^3$$

Debido a que el cálculo de la superficie específica requiere la representación de $P/V(p_0 - p)$ frente a p/p_0 , los valores hallados se procesan como se indica en la Tabla IV

Tabla IV

Cálculo de $P/V(p_0 - p)$, para el catalizador 5 virgen ($p_0 = 708,8 \text{ mmHg}$)

$P(\text{mmHg})$	$p_0 - p$ (mmHg)	V_{ads} (cm ³)	$V(p_0 - p)$ (cm ³ mmHg)	$P/V(p_0 - p)$ (cm ³) ⁻¹	p/p_0
87,9	620,9	9,52	5911	0,01487	0,124
149,0	558,8	11,26	6292	0,02368	0,210
215,8	493,1	12,94	6379	0,03383	0,304
261,9	446,9	14,74	6587	0,03976	0,369

La representación gráfica de estos valores conduce a la recta de la Fig. 3, cuya pendiente y ordenada en el origen son, respectivamente:

Pendiente $0,1036 \text{ (cm}^3\text{)}^{-1}$

Ordenada en el origen $0,002 \text{ (cm}^3\text{)}^{-1}$

Por definición el volumen de nitrógeno necesario para completar la monocapa (V_m), viene dado por la expresión:

$$V_m = \frac{1}{\text{pend.} + \text{ord.}} = \frac{1}{0,1036 + 0,002} = 9,47 \text{ cm}^3$$

La transformación de este volumen en unidades de área (m^2/g de catalizador), se realiza según la ecuación (IV.6); siendo la masa de catalizador en nuestro caso $0,1301\text{g}$ tenemos:

$$S_{\text{esp}} = \frac{4,38.9,47}{0,1301} = 319 \text{ m}^2/\text{g}$$

En las Fig. 4 a 8, se muestran las rectas obtenidas por el procedimiento de B.E.T. para la determinación de las superficies específicas de los catalizadores empleados por nosotros en esta Memoria B, S, y A7, y en la Tabla V, se indican las superficies específicas de los mismos.

El exámen comparativo de las cifras obtenidas por el método anterior y las deducidas de las correspondientes isothermas de adsorción y desorción (*), revela una excelente

(*) La descripción del aparato y del método operatorio se encuentran en el apartado IV.4 de esta Memoria, dedicado al estudio de los sistemas porosos presentes en los ortofosfatos de aluminio.

concordancia entre ellas. Los resultados contenidos en la Tabla V, son valores medios de varias medidas que se reproducen con un error inferior al 4% en todos los casos.

Tabla V

Superficie específica de los ortofosfatos de aluminio utilizados en nuestra Memoria

Catalizador	B.E.T.	Micro B.E.T.
E virgen	319 m ² /g	304 m ² /g
S virgen	145 m ² /g	140 m ² /g
A7	71 m ² /g	88 m ² /g

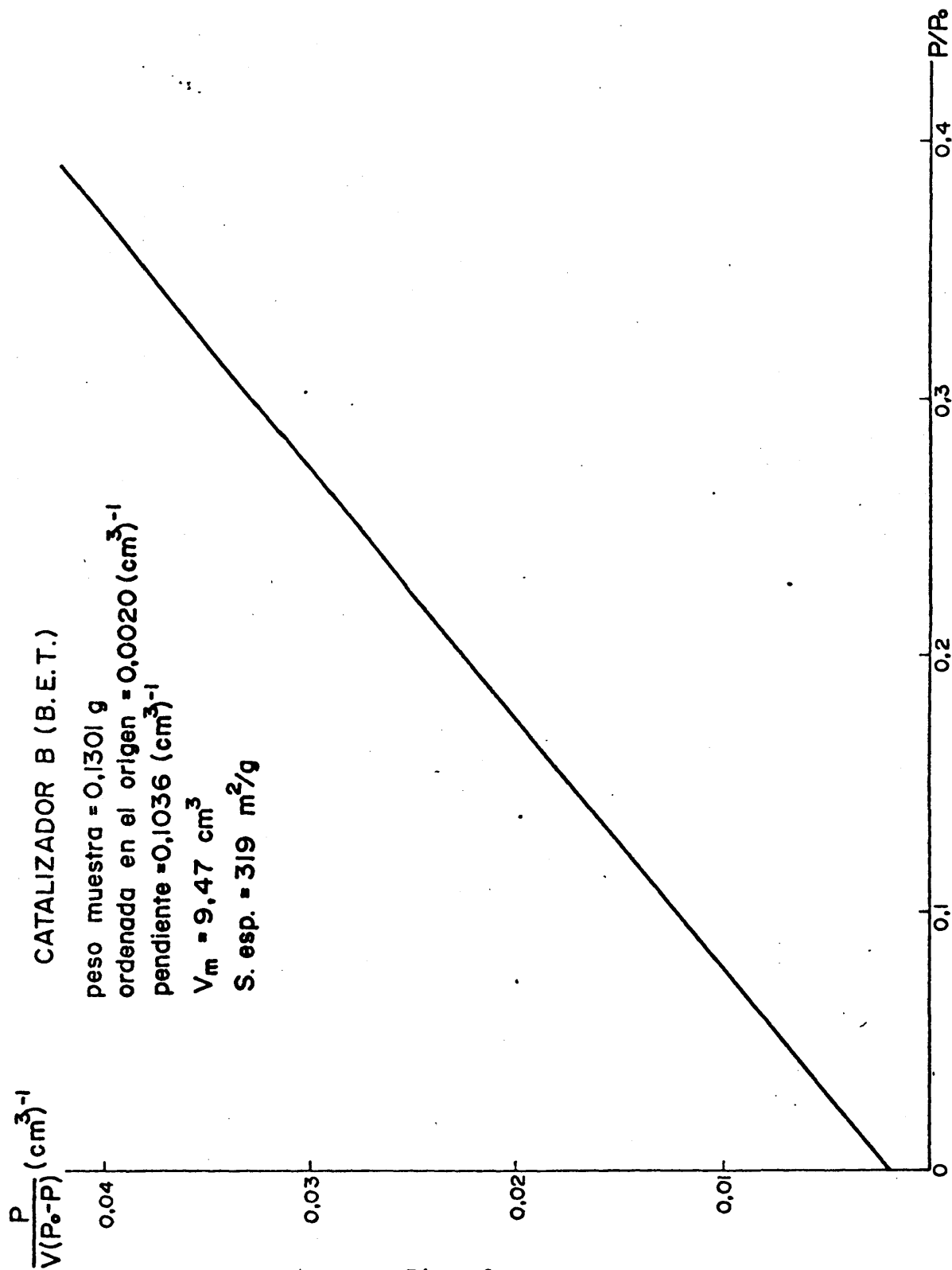


Fig. 3

Superficie específica del catalizador B virgen determinada en el aparato B.E.T.

CATALIZADOR B (micro B.E.T.)

peso muestra = 0,0927 g

ordenada en el origen = 0,0018 (cm³)⁻¹

pendiente = 0,1533 (cm³)⁻¹

V_m = 6,447 cm³

S. esp. = 304,4 m²/g

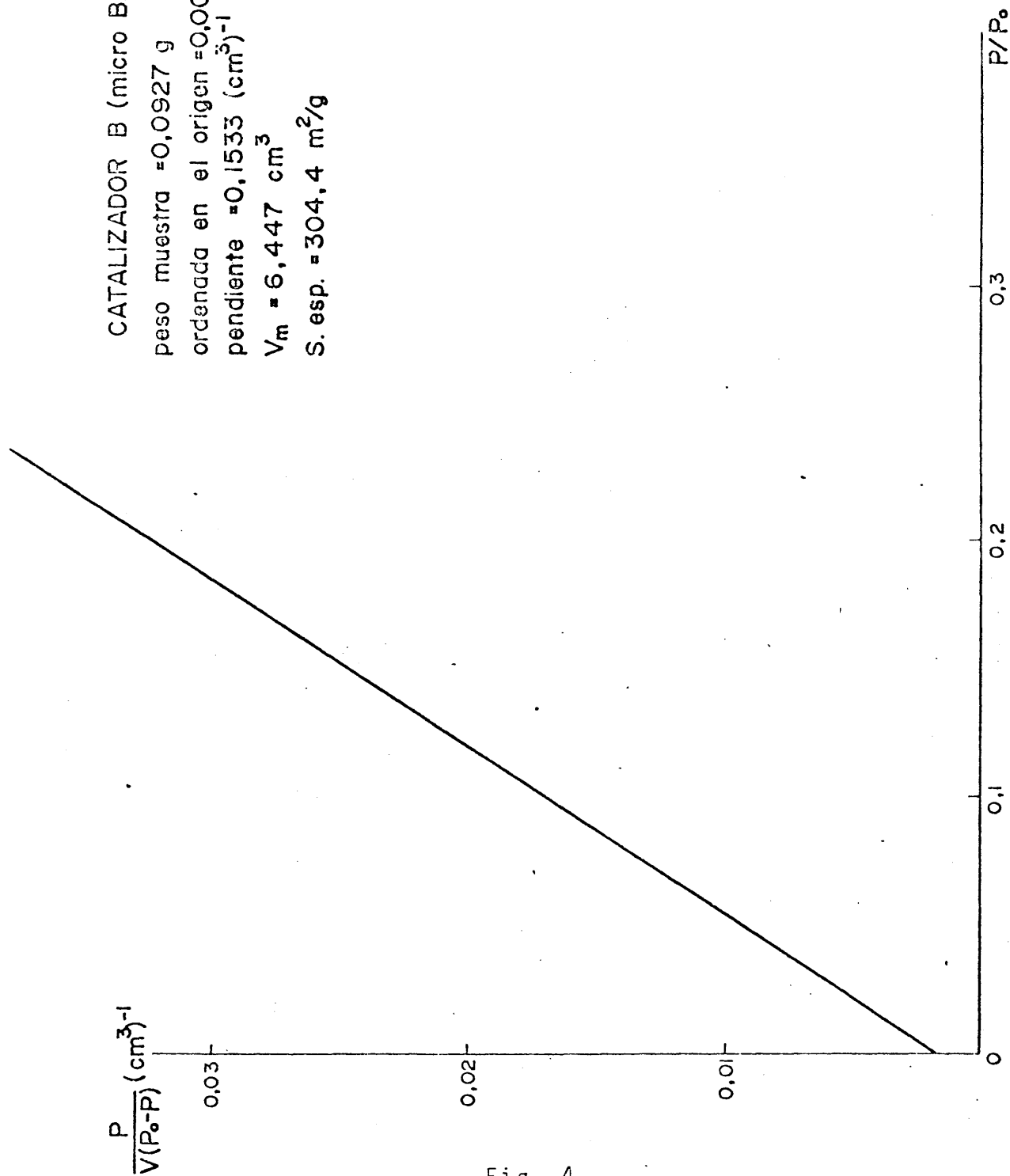


Fig. 4

Superficie específica del catalizador B virgen determinada en el aparato micro B.E.T.

CATALIZADOR S (B.E.T.)

peso muestra = 0,059 g.
ordenada en el origen $\approx 0 \text{ (cm}^3\text{)}^{-1}$
pendiente = 0,513 $\text{(cm}^3\text{)}^{-1}$
 $V_m = 1,95 \text{ cm}^3$
S. esp. = 145 m^2/g

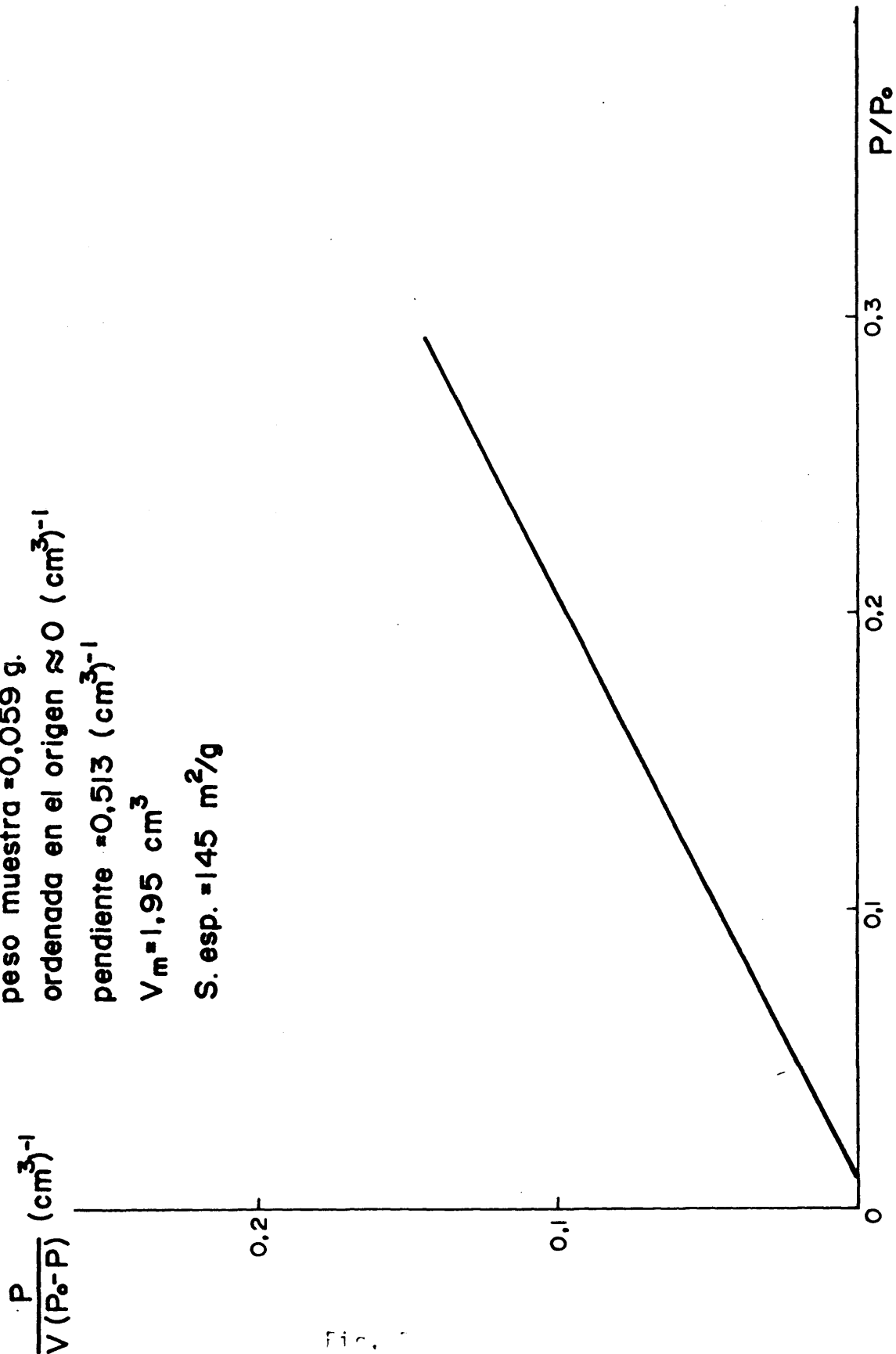


Fig. 1

Superficie específica del catalizador S virgen determinada
en el aparato B.E.T.

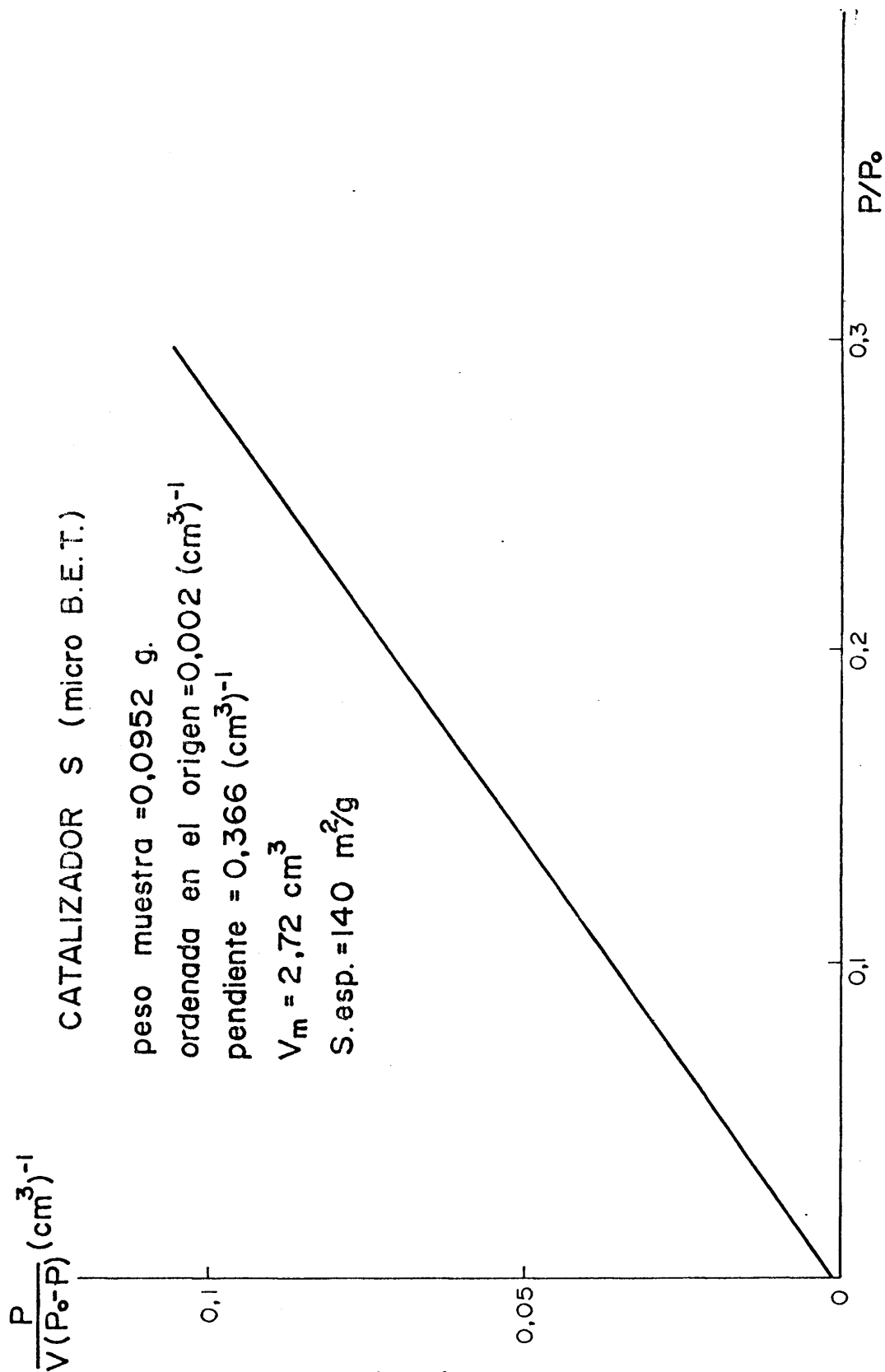


Fig. 6

Superficie específica del catalizador S virgen determinada
 en el aparato micro B.E.T.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} (\text{cm}^3)^{-1}$$

CATALIZADOR A7 (B.E.T.)

peso muestra = 0,0623 g

0,3

ordenada en el origen = -0,00 (cm³)⁻¹

pendiente = 1,00 (cm³)⁻¹

V_m = 1 cm³

S = 71 m²/g

0,2

0,1

0

0,1

0,2

0,3

Fig. 7

Superficie específica del catalizador A7 determinada en el
aparato B.E.T.

CATALIZADOR A7 (micro B.E.T.)

peso muestra = 0,0727 g

ordenada en el origen = $0,028 \text{ (cm}^3\text{)}^{-1}$

pendiente = $0,625 \text{ (cm}^3\text{)}^{-1}$

$V_m = 1,33 \text{ cm}^3$

S. esp. = $80,2 \text{ m}^2/\text{g}$

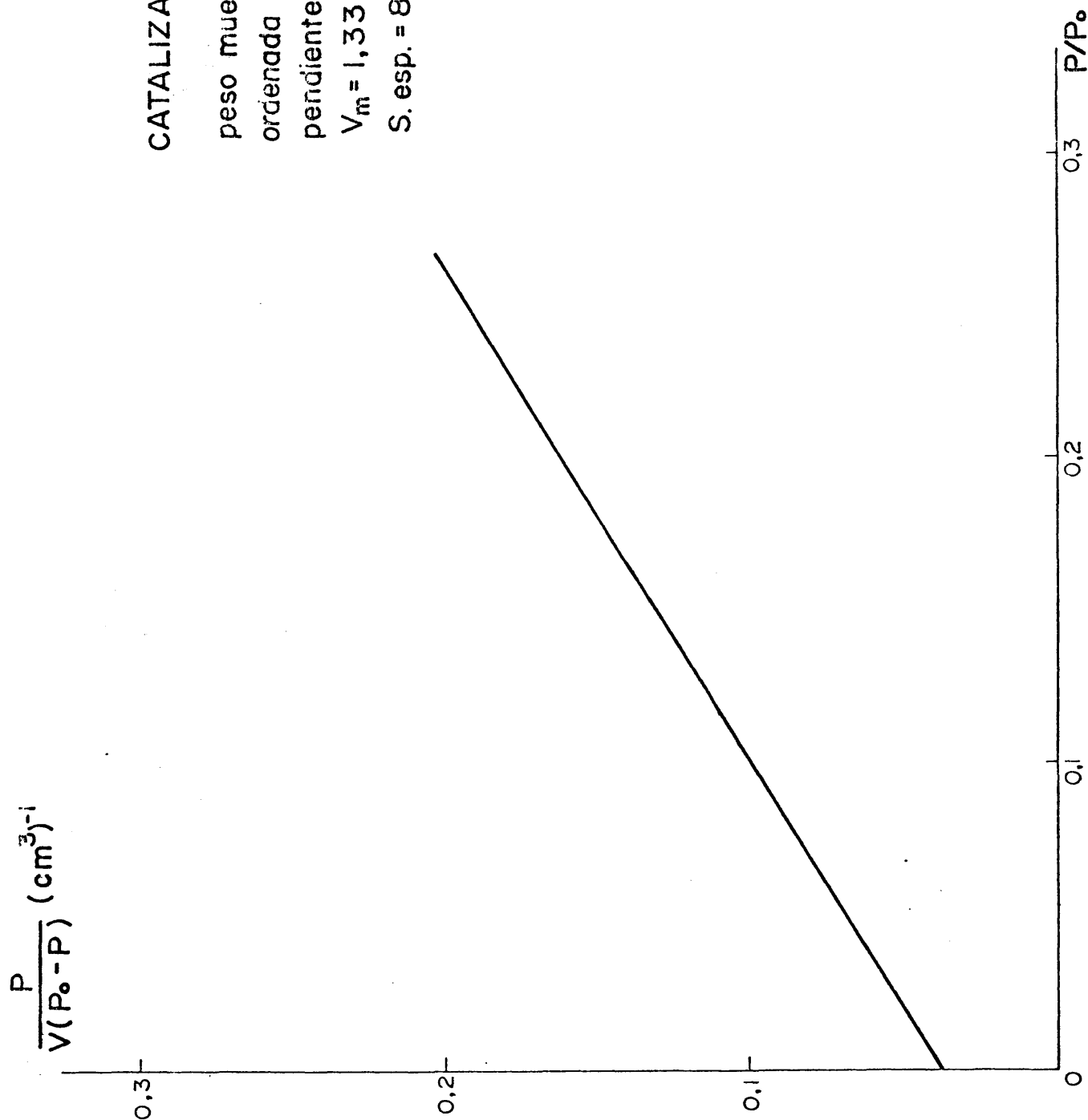


Fig. 2

Superficie específica del catalizador A7 determinada en el aparato micro B.E.T.

IV.4.- FORMA, TAMAÑO y DISTRIBUCION DE POROS DE CATALIZADORES.

Si bien la superficie de los catalizadores heterog_{eneos} expresa el área de estos accesible a los reaccionantes, el conocimiento de la forma, tamaño y distribución de poros presenta, si cabe mayor interés catalítico a estar relacionados directamente con el proceso de difusión de los reaccionantes y productos a través del catalizador. Por esta razón se han desarrollado diversas técnicas, para el estudio de los sistemas porosos que van desde los rayos X y la microscopía electrónica a la adsorción-desorción de gases, siendo quizá estas últimas las más extendidas en los laboratorios de investigación.

El cálculo del volumen total de poros de un sistema puede determinarse a partir del volumen de un gas adsorbido físicamente-generalmente nitrógeno- a su presión de saturación. En estas condiciones si el tamaño de poros no es excesivamente grande, el volumen de estos puede calcularse a partir de la expresión (IV.7):

$$V_p = \frac{V_s \cdot M}{M_v \cdot d_A} \quad (IV.7)$$

donde V_s , es el volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente; M , el peso molecular del gas; M_v , el volumen molecular y d_A la densidad de la fase adsorbida, soliendo tomarse para esta última el valor de la del adsorbato licuado a las

nisma temperatura, según la teoría de Brunauer, Emmett y Teller.

Los cálculos sobre distribución de tamaño de poros suelen basarse en el estudio de las isothermas de adsorción-desorción de un gas -generalmente nitrógeno- sobre el material poroso. En general el tratamiento cuantitativo del sistema exige fijar de antemano la estructura fundamental de los sistemas porosos estudiados. Entre los modelos teóricos más comunmente utilizados destacan, los poros cilíndricos, "ink-bottle", y "slit-shapped".

Por cuanto dicha computación exige el empleo de constantes tabuladas, y estas varían con el tipo de poro considerado, el primer problema que se presenta es la elección del sistema poroso a considerar. Dicha elección se realiza de acuerdo con dos posibles criterios:

I) Comparación de la superficie específica BET con las superficies acumuladas de adsorción (S_{cum}^{ADS}), y desorción (S_{cum}^{DES}) del sólido objeto de estudio:

a) poros "slit-shapped"

$$S_{cum}^{DES} = S_{BET} \quad S_{cum}^{ADS} < S_{BET}$$

b) poros cilíndricos o "ink-bottle"

$$S_{cum}^{ADS} = S_{BET} \quad S_{cum}^{DES} > S_{BET}$$

II) Analizando la forma del ciclo de histéresis de las isothermas de adsorción desorción.

Este criterio fue formulado por De Boer (34), el

cual divide los ciclos de histéresis de las isothermas de adsorción-desorción en tres tipos fundamentales a los que relaciona con la forma del sistema poroso del sólido. Así pues, en principio, resulta sumamente sencillo la aplicación de este criterio a casos prácticos, pues basta comparar el ciclo de histéresis del material objeto de estudio con los tres tipos propuestos por De Boer, eligiendo para la computación el que presente un mayor parecido con el sólido objeto de estudio. Esta afirmación solo es cierta en casos muy particulares existiendo una amplia gama de factores que deforman o stensiblemente la forma del ciclo de histéresis dificultando la aplicación de este criterio a casos prácticos.

Por lo que respecta a los ortofosfatos de aluminio investigaciones realizadas con anterioridad en este Departamento (31), demuestran de modo concluyente que la elección de un determinado modelo para el tratamiento matemático del sistema poroso no lleva consigo diferencias apreciables.

Así pues, debido a lo expuesto anteriormente, hemos optado por la elección del modelo de poros cilíndricos para todas las determinaciones de sistemas porosos realizados en esta Memoria. Esta elección se ha visto influida grandemente por el hecho de que el modelo de poro cilíndrico proporciona una idea más intuitiva al química orgánico sobre el proceso catalítico, que los otros modelos tanto por lo que se refiere al mecanismo de la reacción como por lo que se refiere al envenenamiento sufrido por este en el transcurso de esta.

El tratamiento de los sistemas porosos según la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (33), basado en la adsorción multimolecular y condensación capilar no será detallado en esta Memoria, por ser sobradamente conocido para quien trabaje en esta rama de la Ciencia. Una breve descripción del método de cálculo puede encontrarse en la bibliografía (31).

IV.5.- FORMA, TAMAÑO Y DISTRIBUCION DE POROS DE LOS ORTOFOSFATOS DE ALUMINIO.

5.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

El aparato utilizado en la determinación de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno sobre los ortofosfatos de aluminio -coincidente en sus aspectos fundamentales con los descritos en la bibliografía (35)- se indica en la Fig. 9, de modo esquemático. Está construido en vidrio "pirex" de 8 mm de diámetro interno, menos en las zonas capilares donde este es de 2 mm.

El vacío, dentro del aparato, se realiza mediante una bomba rotatoria que permite alcanzar presiones de 10^{-2} mmHg. El nitrógeno utilizado en todas las experiencias ha sido de alta pureza y carente totalmente de agua.

Desde la bureta de gases, destinada al almacenamiento y medida del gas, éste puede trasladarse al portamuestras -y viceversa- mediante una bomba Toppler. Sobre el portamuestras se ha soldado un bulbo esférico con una placa filtrante de vidrio poroso que evita la proyección a la línea de la muestra en estudio. El tamaño del portamuestras debe ser tal, que el sólido llene casi por completo el bulbo; de este modo se consigue reducir al mínimo el espacio muerto. Este, se introduce en un vaso Dewar con nitrógeno líquido hasta una altura previamente fijada, que ha de mantenerse constante a lo largo de toda la experiencia median-

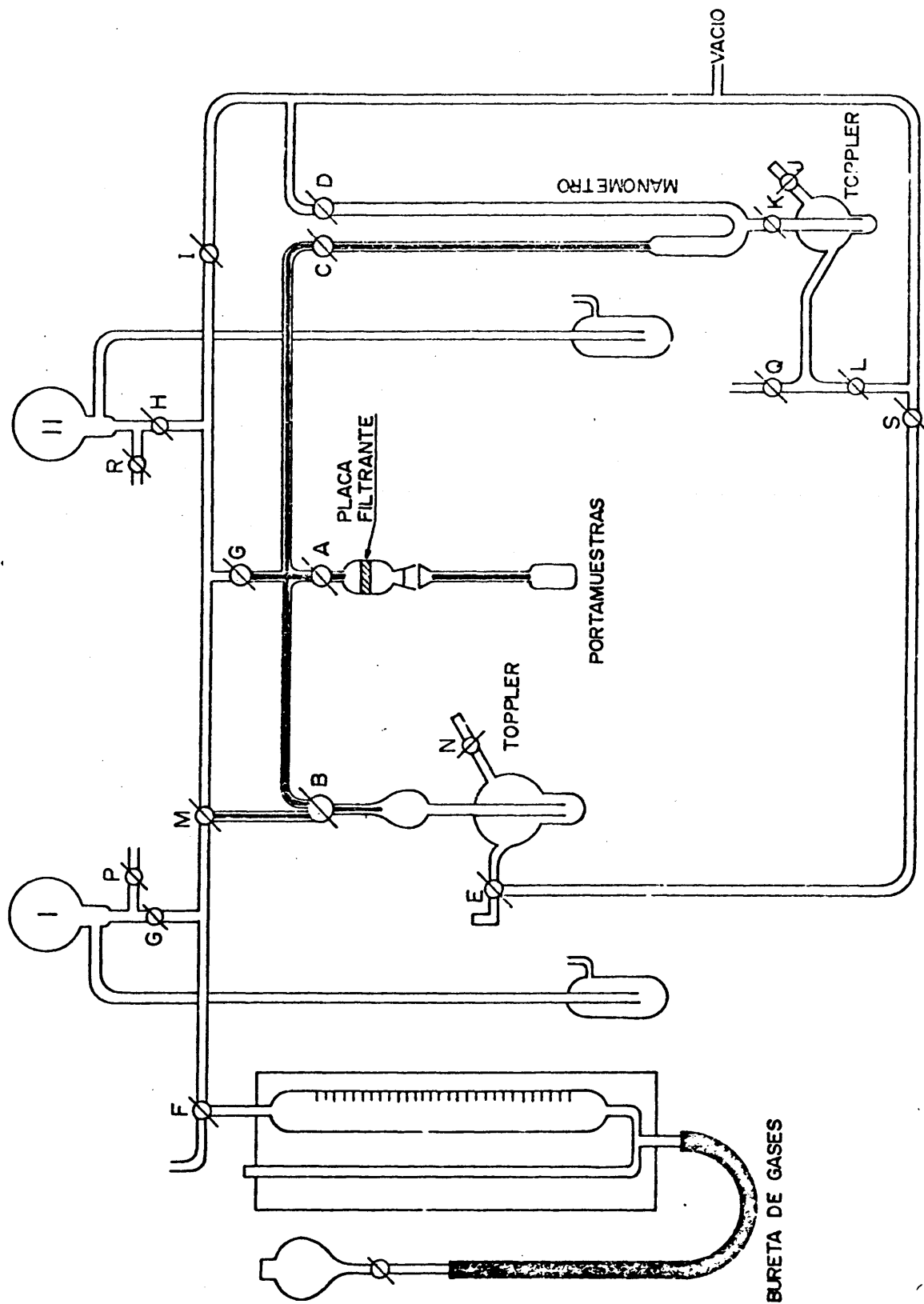


Fig. 9
Esquema del aparato utilizado en la realización de las isothermas de adsorción-desorción micro B.E.T.

te adiciones cuidadosas de nitrógeno líquido.

Mediante el manejo, en sentido conveniente, de las llaves A, K, J y L, la presión que reina en el interior del portamuestras puede trasladarse al manómetro para su lectura. Las lecturas se realizan con una precisión de 0,5 mmHg mediante una escala y su correspondiente NONIUS provisto de un sistema óptico de corrección de paralaje.

5.2. TECNICA OPERATORIA

a) Calibrado del espacio muerto

El espacio muerto -volumen ocupado por el gas en contacto con la muestra y que no es adsorbido por ella- del portamuestras, de su cuello capilar y de la conducción entre la Toppler y el manómetro, se calibra evacuando primera mente el gas contenido en estos por conexión a la línea de alto vacío a través de las llaves A, G e I. Cuando la presión alcanza 10^{-2} mmHg se sumerge al portamuestras en nitrógeno líquido hasta una altura prefijada, y desde la bureta de ga ses, mediante la llave F, M y B, se lleva helio, de alta pu reza, a la bomba Toppler. Posteriormente mediante la llave B, se introduce en el portamuestras un volumen conocido de helio. El exceso de este gas se devuelve a la bureta desde la Toppler, mediante la llave B. Al introducir el gas en el portamuestras, el correspondiente aumento de presión es acusado por el manómetro en el cual se lee la presión, P, en mmHg.

Puesto que el espacio muerto se define como el volumen de gas que (en condiciones normales), que, en las condiciones de operación, produce una presión de 1000 mmHg en el tubo portamuestras desgasificado, si se han introducido V_{cr}^3 (C.R.) de gas, tenemos que:

$$V = 0,001 P(Vd) \quad (IV.8)$$

Este calibrado con helio-gas no adsorbible-realizado por no sotros evita, de una parte, el considerar la densidad real de la sustancia y, de otra, el error que se deriva de considerar el nitrógeno como gas perfecto.

Como ejemplo del sistema de recogida y tabulación de datos, así como el modo de realización de los cálculos pertinentes, se indican a continuación los realizados para el catalizador B virgen.

Tabla VI

Cálculos para el calibrado del espacio muerto (cat.B virgen)
(peso muestra=0,0930 g. Temperatura=21°C)

P leída	ΔP mmHg	ΔP_{corg} mmHg	Bureta	$V_{\text{He}}(\text{cm}^3)$	$V_{\text{He}}(\text{C.N.})\text{cm}^3$
893,6	0,0	0,0	15,8	0,0	0,0
713,9	179,7	179,0	11,5	4,3	3,7
666,6	227,0	226,1	10,4	5,4	4,6
567,3	326,3	325,0	8,0	7,8	6,7
467,1	426,5	424,8	5,9	9,9	8,5
383,5	510,1	508,1	4,5	11,3	9,7

Sustituyendo estos datos en la ecuación, (IV.8) podemos calcular el valor de Vd

$$4,6 = 0,001.226,1 Vd \quad Vd = 20,4 \text{ cm}^3$$

$$6,7 = 0,001.325,0 Vd \quad Vd = 20,6 \text{ cm}^3$$

$$8,5 = 0,001.424,8 Vd \quad Vd = 20,0 \text{ cm}^3$$

$$Vd \text{ medio} = 20,3 \text{ cm}^3$$

b) Determinación de las isothermas de adsorción-
-desorción

En las medidas realizadas para la determinación de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se opera de modo análogo al descrito para determinar el volumen muerto. La muestra de catalizador se desgasifica previamente a alto vacío durante 6-8 horas a la temperatura ambiente, adoptando el criterio de Lippnes, Linsen y de Soer, que considera alcanzado el equilibrio de adsorción-desorción cuando la presión en el manómetro no varía más de 0,1 mmHg por minuto.

Si V es el volumen de nitrógeno introducido en el portamuestras, P_{corg} es la presión que reina en el portamuestras y M la masa de catalizador, el volumen V_a (en condiciones normales), de gas adsorbido por gramo de catalizador viene dado por la expresión

$$V_a = \frac{1}{M} \left(V - \frac{P_{\text{corg}}}{1.000} \cdot V_d \right)$$

A continuación se indican la recolección y tabulación de datos, así como las etapas seguidas en el cálculo de las isothermas de adsorción-desorción del catalizador denominado B virgen. Las distintas columnas de las Tablas VII y VIII -en las que se recopilan los valores necesarios- poseen el significado siguiente:

(1).- Lecturas del manómetro. Fijada la posición del cero, 893,6; contiene las lecturas obtenidas sin restar la corrección del cero.

(2).- Presión reinante en el tubo portamuestras. Se obtiene restando al cero del manómetro, 893,6, cada una de las lecturas del mismo.

(3).- Lecturas del volumen que ocupa el mercurio en la bureta. Fijada la posición del cero, 53,3, contiene las lecturas sin restar la corrección del cero.

(4).- Volumen de nitrógeno introducido en el aparato -en las condiciones de la experiencia-. Se obtiene restando del cero de la bureta, 53,3, cada una de las lecturas de la columna (3).

(5).- Contiene los volúmenes (cm^3) de la columna anterior, reducidos a condiciones normales, supuesto el nitrógeno gas perfecto.

(6).- Volúmenes en condiciones normales del gas en contacto con la muestra y que no es adsorbido por ella. Se calcula multiplicando el espacio muerto V_d , -en nuestro caso 20,3- por los valores de las presiones que reinan en el aparato, despues de hacer la corrección debida a la dilatación térmica del mercurio, (se resta 0,1 mmHg por cada 25 mmHg de presión), y dividiendo el producto por mil. El espacio muerto V_d , se calcula suponiendo una presión de 1000 mmHg en el interior del portamuestras.

(7).- Presiones relativas en cada punto de la isoterma. Se obtienen dividiendo los valores de la columna(2), por la presión de saturación -en nuestro caso la presión atmosférica- una vez realizada la corrección debida a la dilatación térmica del mercurio.

(8).- Volumen total de gas adsorbido por el sólido (en condiciones normales). Se calcula por diferencia entre los valores de las columnas (5) y (6).

(9).- Volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de sustancia. Se obtiene dividiendo los valores de la columna anterior por el peso de muestra, en nuestro caso 0,0930 g.

Tabla VII

RAMA DE ADSORCION

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
Pleida	P (mmHg)	Bureta	V_{N_2} (cm ³)	V_{CH_4} (cm ³)	V_{H_2} (cm ³)	P/P ₀	V_{ad} (cm ³)	V_{ad}/g (cm ³ /gr)
838,8	9,8	49,1	4,2	3,5	0,19	0,014	3,4	35,8
379,3	19,3	47,3	6,0	5,1	0,39	0,028	4,7	51,2
868,2	30,4	46,3	7,0	5,9	0,61	0,044	5,4	58,4
846,9	52,6	44,9	8,4	7,1	1,05	0,076	6,1	66,6
815,6	83,0	43,4	9,9	8,4	1,66	0,119	6,7	73,1
789,6	109,0	42,2	11,1	9,4	2,18	0,157	7,2	78,6
737,0	161,6	40,0	12,2	11,3	3,23	0,233	8,1	88,4
659,0	239,6	36,8	16,5	14,0	4,79	0,345	9,2	100,5
609,7	297,9	34,5	18,8	16,0	5,96	0,429	10,0	108,1
553,9	344,7	32,4	20,9	17,8	6,90	0,496	10,9	118,9
502,6	396,0	30,0	23,3	19,8	7,95	0,570	11,9	129,9
451,0	447,6	27,4	25,9	22,0	8,99	0,644	13,0	141,9
406,9	491,7	24,4	28,9	24,6	9,85	0,707	14,8	162,5
372,2	526,4	21,1	32,2	27,4	10,5	0,759	16,9	184,3
326,0	572,6	17,3	34,0	28,9	11,5	0,824	17,4	189,9
287,8	610,8	14,2	37,1	31,6	12,2	0,879	19,4	211,5
258,6	639,0	7,3	44,0	37,4	12,8	0,920	24,6	288,5
235,8	652,8	4,8	46,5	39,4	13,1	0,936	26,3	287,0
208,7	689,9	1,5	49,8	42,4	13,8	0,993	28,6	312,0
197,4	701,2	0,0	51,3	43,5	14,0	1,009	29,5	322,0

Tabla VIII
RAMA DE DESORCION

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
P _{leida}	P(mmHg)	Bureta	V _{N2} (cm ³)	V _{CN} (cm ³)	V _H (cm ³)	P/P _o	V _{ad} (cc)	V _{ad} /g (cc ³ /gr)
197,4	701,2	0,0	51,3	43,5	14,0	1,009	29,5	322,0
203,5	695,2	1,0	50,3	42,7	13,9	0,996	28,6	314,0
215,5	683,1	2,1	49,2	41,7	13,7	0,981	28,0	308,0
241,3	657,3	4,0	47,3	40,1	13,2	0,941	26,9	296,0
232,8	665,8	7,3	44,0	37,4	13,4	0,955	24,0	263,5
265,0	633,6	10,3	41,0	34,8	12,7	0,910	22,1	242,5
276,9	621,7	12,8	38,5	32,7	12,5	0,890	20,2	222,0
298,2	600,4	18,0	33,3	28,3	12,0	0,880	16,3	179,0
336,0	562,6	20,3	31,0	26,3	11,3	0,807	15,0	164,8
384,7	513,9	26,1	25,2	21,4	10,3	0,736	11,1	121,9
415,6	483,0	28,2	23,1	19,6	9,7	0,692	9,9	108,8
481,2	417,4	31,5	19,8	16,8	8,3	0,605	8,5	93,4
552,4	346,2	34,1	17,2	14,6	6,9	0,496	7,7	84,6
603,3	295,3	36,0	15,3	13,0	5,9	0,424	7,1	78,0
662,6	236,0	38,0	13,3	11,3	4,7	0,339	6,6	72,6
695,5	203,1	39,3	12,0	10,2	4,1	0,292	6,2	68,2
757,3	151,3	41,3	10,2	8,6	3,1	0,216	5,5	60,4
783,0	115,6	42,7	8,8	7,5	2,3	0,166	5,2	57,1
845,7	52,9	45,0	6,5	5,5	1,1	0,076	4,4	48,4
866,0	32,6	46,8	4,7	4,0	0,6	0,047	3,4	36,1

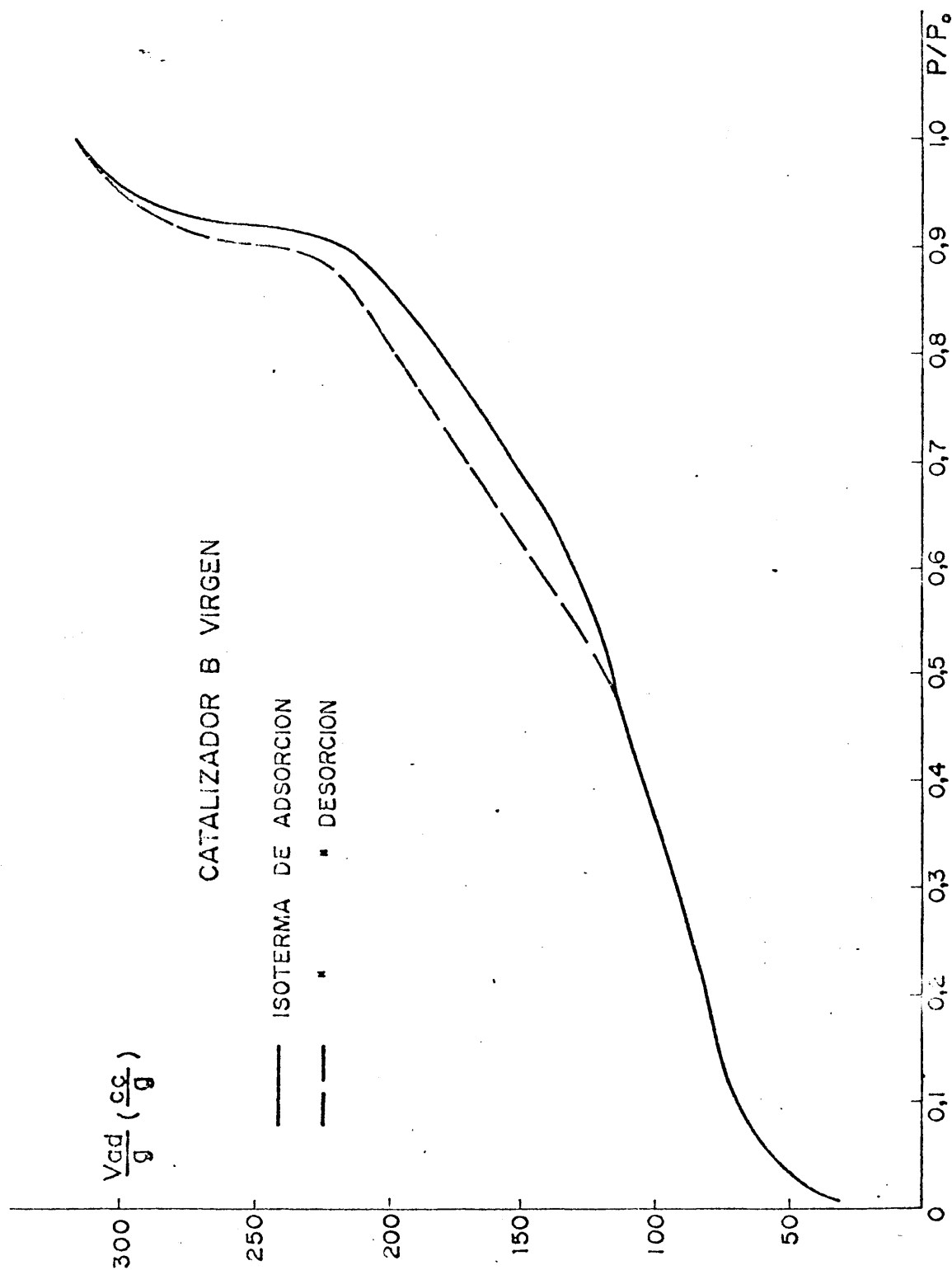


Fig. 10

Isotermas de adsorción-desorción del catalizador B virgen

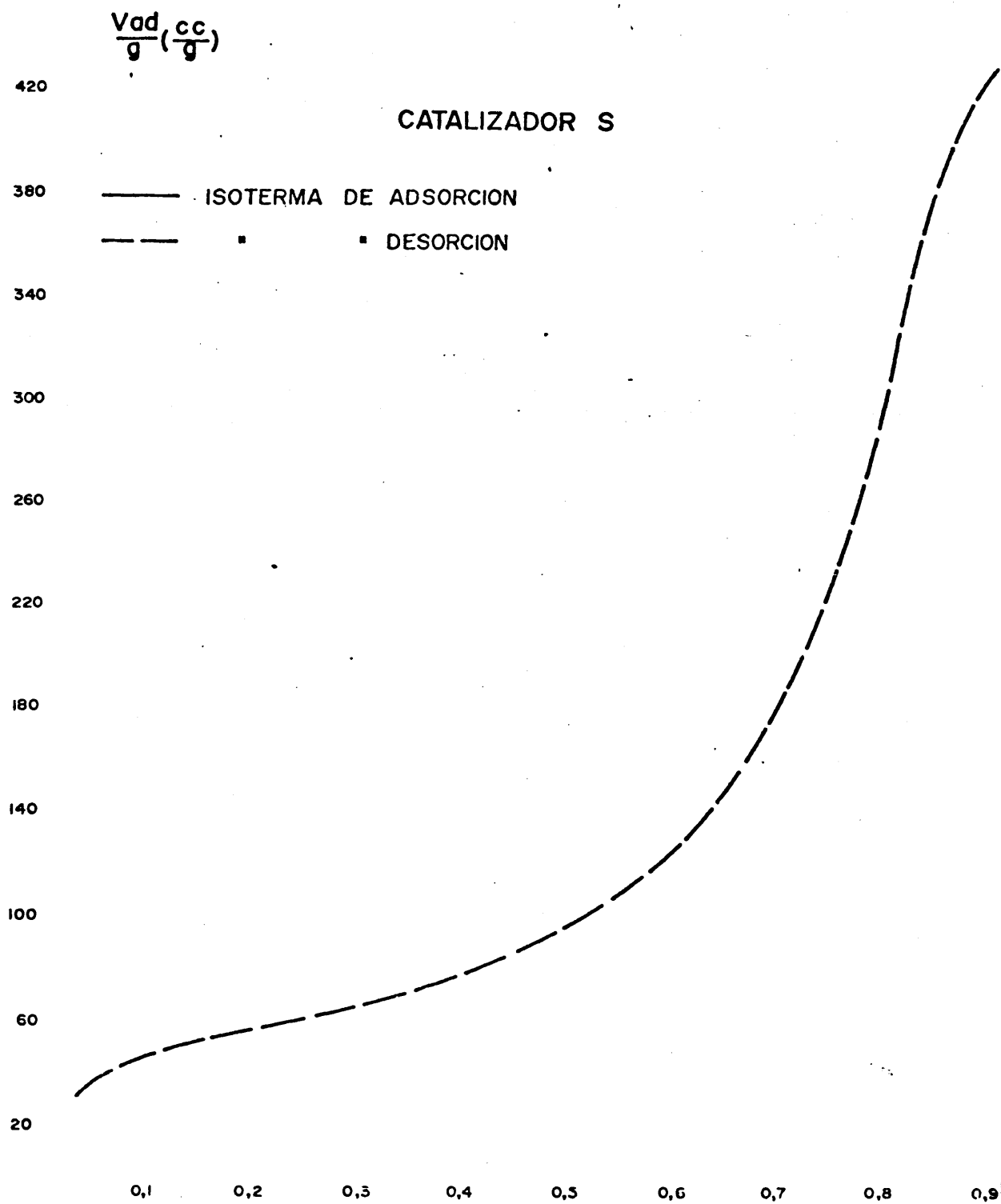


Fig. 11

Isotermas de adsorción-desorción del catalizador S

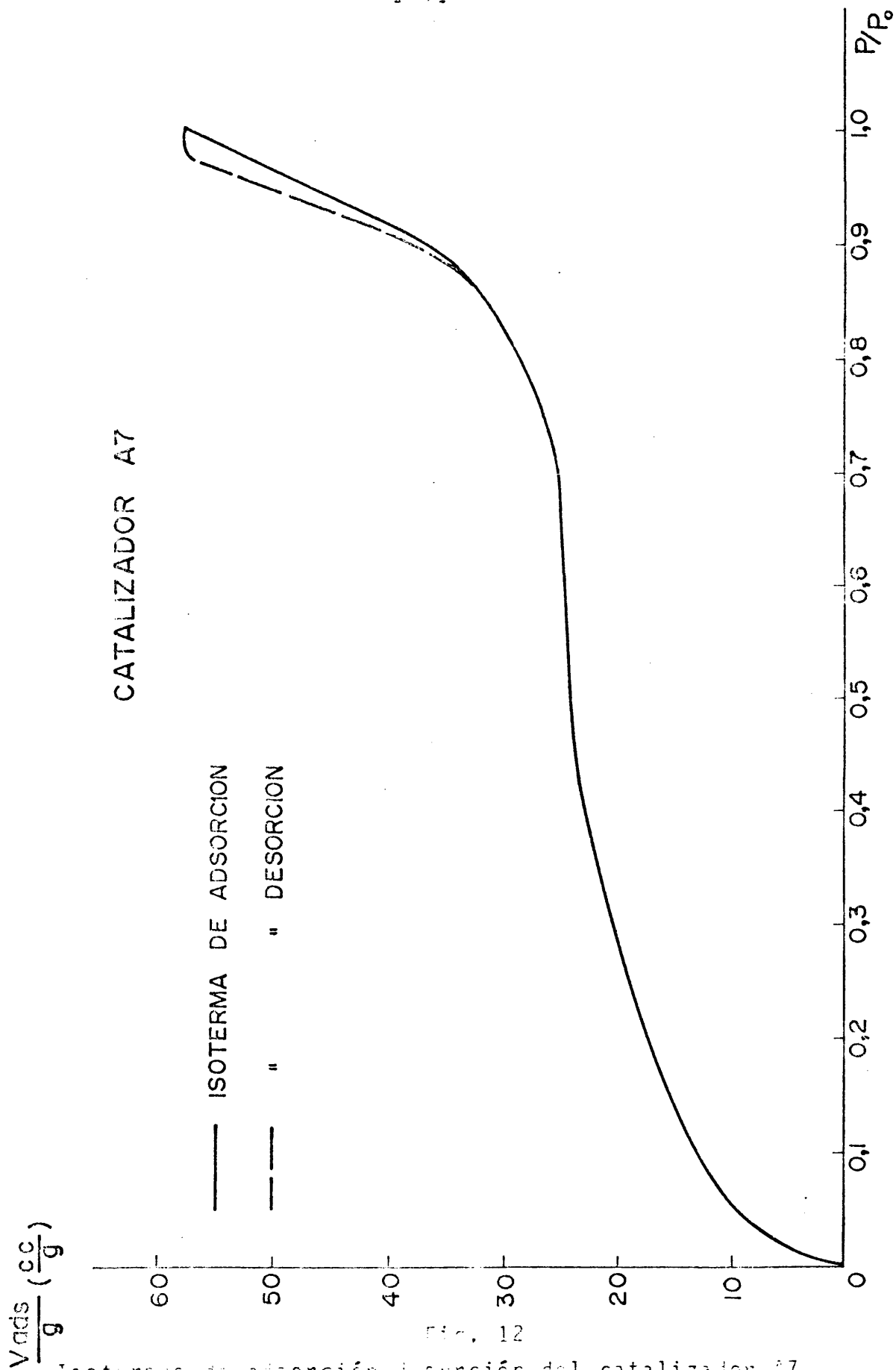


Fig. 12

Isoterma de adsorción-desorción del catalizador A7

El trazado de las isotermas de adsorción-desorción, de los catalizadores utilizados en nuestra Memoria, Fig. 10, 11 y 12, se ha realizado representando los valores del volumen adsorbido por gramo frente a la presión relativa P/P_0 . Se considera como presión de saturación (P_0), la presión de ebullición del nitrógeno líquido que en nuestro caso corresponde a la presión atmosférica.

c) Cálculo del tamaño y distribución de poros

Basándonos en las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido, se ha procedido al cálculo del tamaño y distribución de poros, adoptando como base de computación los poros cilíndricos por las razones anteriormente apuntadas. En la Tabla IX, se indican los cálculos realizados para su exacta determinación, a partir de la rama de desorción, para el catalizador B "virgen". Las distintas columnas poseen el siguiente significado:

(1).- Presiones relativas correspondientes al radio de poro seleccionado.

(2).- Radio de poro. En el dominio de presiones relativas elevadas se han tomado pequeñas variaciones del radio de poro para lograr una representación correcta.

(3).- Volumen de nitrógeno adsorbido (en condiciones normales), calculado a partir de la rama de desorción.

(4).- Volumen de nitrógeno en estado líquido, adsorbido por el catalizador. Se obtiene multiplicando los valores de la columna anterior por el factor de conversión, $f = 0,001547$, que nos suministra dichos valores en milli-

tros.

(5).- Volumen de líquido desorbido entre cada dos valores consecutivos de la presión relativa contenidos en la columna (1).

(6).- Valores del radio medio de poro tomados de los datos suministrados por de Boer y col.

(7).- Producto $-\Delta V \times R$ - de los valores contenidos en las columnas (5) y (14).

(8).- Producto $-c \times \Delta t \times R \times S \times 10^{-4}$ -de las magnitudes correspondientes a las columnas (12) y (15).

(9).- Diferencia entre los valores contenidos en las columnas (7) y (8). La sustracción del factor de corrección $c \times R \times \Delta t \times S \times 10^{-4}$, no es necesaria para $r_p > 223 \text{ \AA}$, valor a partir del cual coinciden las cifras de las columnas (7) y (8).

(10).- Volumen acumulado de poros (ΣV_p) obtenido por adiciones sucesivas de los términos de la columna (9).

(11).- Area de los poros que poseen un r_p dado. Se obtiene mediante la expresión:

$$S = \frac{2 \cdot V_p \cdot 10^{-4}}{r_p}$$

(12).- Superficies acumuladas de poros, calculadas por repetidas adiciones de los valores de la columna (11).

(13).- Incremento de la capa monomolecular adsorbida.

(14).- Valores de la constante, R , cuyo valor viene dado por la expresión:

$$R = \frac{\bar{r}_p^2}{(\bar{r}_k + \Delta t)^2}$$

donde (\bar{r}_k) es el radio medio de la ecuación de Kelvin

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\sigma V \cos \tau}{\bar{r}_k R T}$$

\bar{r}_p es el radio medio deducido de la expresión

$$\bar{r}_p = \bar{r}_k + 2t$$

Δt es el espesor de la capa multimolecular adsorbida.

(15).- Contiene los productos $Cxcx\Delta txR$, seleccionado como valor de $c=0,85$.

(16).- Valores de $\Delta V_p/\Delta r_p$, utilizados en la representación diferencial de los volúmenes de poros. Cada término ΔV_p y Δr_p se obtienen por diferencia entre dos términos consecutivos de las columnas (10) y (2) respectivamente. E

En la Tabla X se indican los cálculos realizados para la computación del tamaño y distribución de poros a partir de la rama de adsorción.

En la Fig. 13, se representan las curvas de volumen acumulado de poros del catalizador, B virgen, obtenidas a partir de las isotermas de adsorción y desorción. Las discrepancias aparecen en un entorno de r_p comprendido entre 20 y 200 Å, con una pendiente más pronunciada en la curva obtenida a partir de los valores de la isoterma de desorción.

Tabla IX

RAMA DE DESORCIÓN

COMPUTACION DEL SISTEMA POROSO DEL CATALIZADOR B VIRGEN SEGUN EL MODELO DE POROS CILINDRICOS

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)
P/P ₀	r _p (Å)	V _{ads.} (mls)	V. líquido (mls)	ΔV (mls)	r _p (Å)	ΔV _{XR} (mls)	cxRxΔt x2Sp x 10 ⁻⁴ (mls)	V _p (mls)	ΔV _p (mls)	Sp = $\frac{2V_p \cdot 10^4}{r_p}$	ΔSp	R (adi)	C = cxΔtxR c = 0,85	
1,000		332	0,4981											
0,995	1901	318	0,4919	0,0062	3781	0,0063		0,0063	0,0063	0,066	0,066	0,57	1,011	
0,985	647	311	0,4857	0,0062	1274	0,0065		0,0065	0,0128	0,290	0,266	1,16	1,053	
0,975	394	312	0,4826	0,0031	520	0,0034		0,0034	0,0152	0,17	0,43	1,13	1,030	
0,965	284	308	0,4765	0,0061	339	0,0068		0,0068	0,0220	0,48	0,91	1,53	1,121	
0,955	223	304	0,4703	0,0062	253	0,0071	0,0001	0,0070	0,0230	0,63	1,54	1,37	1,148	1,337
0,945	183	297	0,4595	0,0108	203	0,0121	0,0001	0,0126	0,0316	1,38	2,92	0,88	1,174	0,378
0,935	156	290	0,4485	0,0109	170	0,0131	0,0002	0,0129	0,0445	1,65	4,57	0,68	1,200	0,694
0,925	135	278	0,4300	0,0186	146	0,0228	0,0003	0,0225	0,0670	3,33	8,90	0,56	1,225	0,583
0,915	120	265	0,4099	0,0201	128	0,0251	0,0005	0,0246	0,0916	4,10	13,0	0,50	1,248	0,530
0,905	103	250	0,3867	0,0232	114	0,0295	0,0006	0,0289	0,1295	5,35	16,35	0,46	1,270	0,497
0,88	86,2	232	0,3589	0,0278	97,1	0,0361	0,0020	0,0341	0,1546	7,91	26,25	1,00	1,300	1,105
0,89	52,0	175	0,3017	0,0570	69,1	0,0831	0,0071	0,0760	0,2306	29,23	55,49	2,19	1,453	2,793
0,72	37,0	172	0,2661	0,0356	44,5	0,0568	0,0102	0,0466	0,2772	25,19	89,68	1,35	1,595	1,834
0,64	28,4	149	0,2305	0,0356	32,7	0,0616	0,0117	0,0499	0,3271	35,14	115,82	0,90	1,730	1,453
0,65	22,7	132	0,2042	0,0263	25,6	0,0493	0,0136	0,0355	0,3626	31,28	147,1	0,75	1,873	1,195
0,48	18,7	115	0,1779	0,0263	20,7	0,0532	0,0148	0,0384	0,4010	41,07	188,2	0,585	2,023	1,505
0,40	15,6	104	0,1609	0,0170	17,2	0,0372	0,0189	0,0193	0,4202	27,6	213,8	0,515	2,188	0,958
0,32	13,1	97,5	0,1508	0,0101	14,4	0,0240	0,0190	0,0050	0,4252	7,6	221,4	0,440	2,378	0,809
0,24	11,0	88,7	0,1373	0,0135	12,0	0,0353	0,0216	0,0137	0,4389	24,7	246,1	0,440	2,612	0,377
0,16	9,1	77,0	0,1191	0,0182	10,1	0,0532	0,0245	0,0287	0,4676	63,1	399,2	0,400	2,923	0,004
0,08	7,1	65,0	0,1005	0,0136	8,1	0,0618	0,0458	0,0160	0,4836	45,1	354,3	0,525	3,322	1,482

Tabla X

RAMA DE ADSORCION

COMPUTACION DEL SISTEMA POROSO DEL CATALIZADOR B VIRGEN SEGUN EL MODELO DE POROS CILINDRICOS

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
P/P ₀	r _p (Å)	V _{ads} (mls)	V. lfluido (mls)	ΔV (mls)	r _p (Å)	ΔV _{xp} (mls)	CxRxΔt x _f Sp _x 10 ⁻⁴ (mls)	V _p (mls)	ΣV _p (mls)	Sp=2V _p x10 ⁻⁴ r _p	ΣSp	Δt	R (adi)	C=CxAtxR c=0,85	ΔV _p Δr _p
1,000		322	0,4981												
0,995	1901	321	0,4965	0,0015	3781	0,0015		0,0015	0,0015	0,008	0,008	0,67	1,011		0,0
0,985	647	318	0,4919	0,0046	1274	0,0049		0,0049	0,0064	0,077	0,085	1,16	1,053		0,0
0,975	394	310	0,4795	0,0123	520	0,0134		0,0134	0,0199	0,517	0,60	1,13	1,090		0,5
0,965	284	305	0,4718	0,0077	339	0,0186		0,0086	0,0286	0,511	1,11	1,53	1,121		0,7
0,955	223	298	0,4610	0,0108	253	0,0124	0,0001	0,0122	0,0408	0,970	2,08	1,37	1,148	1,337	2,0
0,945	183	293	0,4532	0,0077	203	0,0090	0,0001	0,0088	0,0497	0,876	2,35	0,88	1,174	0,878	2,2
0,935	156	284	0,4393	0,0139	170	0,0167	0,0002	0,0165	0,0662	1,941	4,90	0,68	1,200	0,694	6,1
0,925	135	273	0,4223	0,0170	146	0,0208	0,0002	0,0205	0,0868	2,818	7,71	0,56	1,225	0,533	9,7
0,915	120	253	0,3913	0,0309	128	0,0386	0,0001	0,0384	0,1253	6,009	13,72	0,50	1,248	0,530	23,2
0,905	108	235	0,3635	0,0378	114	0,0480	0,0006	0,0472	0,1737	8,314	22,04	0,46	1,270	0,497	39,4
0,88	86,2	214	0,3310	0,0324	97,1	0,0422	0,0024	0,0397	0,2134	8,196	30,23	1,00	1,300	1,105	18,2
0,80	52,0	185	0,2861	0,0448	69,1	0,0652	0,0081	0,0670	0,2805	19,40	49,4	2,19	1,453	2,703	19,5
0,72	37,0	161	0,2490	0,0371	44,5	0,0592	0,0090	0,0501	0,3306	22,54	71,9	1,35	1,595	1,034	33,4
0,64	28,4	140	0,2165	0,0324	32,7	0,0561	0,0104	0,0557	0,3864	17,04	89,0	0,99	1,730	1,453	64,8
0,56	22,7	125	0,1933	0,0232	25,6	0,0434	0,0106	0,0428	0,4292	33,47	122,4	0,75	1,873	1,195	75,1
0,48	18,7	115	0,1779	0,0154	20,7	0,0312	0,0123	0,0189	0,4482	18,35	140,8	0,585	2,023	1,005	47,4
0,40	15,6	104	0,1608	0,0170	17,2	0,0372	0,0134	0,0237	0,4719	27,59	168,4	0,515	2,188	0,958	76,5
0,32	13,1	97,5	0,1508	0,0100	14,4	0,0239	0,0149	0,0089	0,4709	12,43	180,85	0,440	2,378	0,889	35,8
0,24	11,0	88,0	0,1361	0,0146	12,0	0,0383	0,0176	0,0207	0,4916	34,50	215,3	0,440	2,612	0,977	98,5
0,16	9,1	77,0	0,1191	0,0170	10,1	0,0497	0,0214	0,0283	0,5099	56,13	271,4	0,400	2,923	0,994	149,2
0,08	7,1	65,0	0,1005	0,0185	8,1	0,0616	0,0402	0,0214	0,5314	52,96	334,4	0,525	3,322	1,482	107,3

En la Fig. 14, se comparan las curvas diferenciales de distribución de poros del catalizador, B virgen, deducidas de las isothermas de adsorción y de desorción.

En las Figs. 15, 16, 17 y 18, se representan las curvas integral y diferencial de distribución de poros de los catalizadores S y A7, utilizados en esta Memoria. Todos los cálculos han sido basados en la rama de desorción.

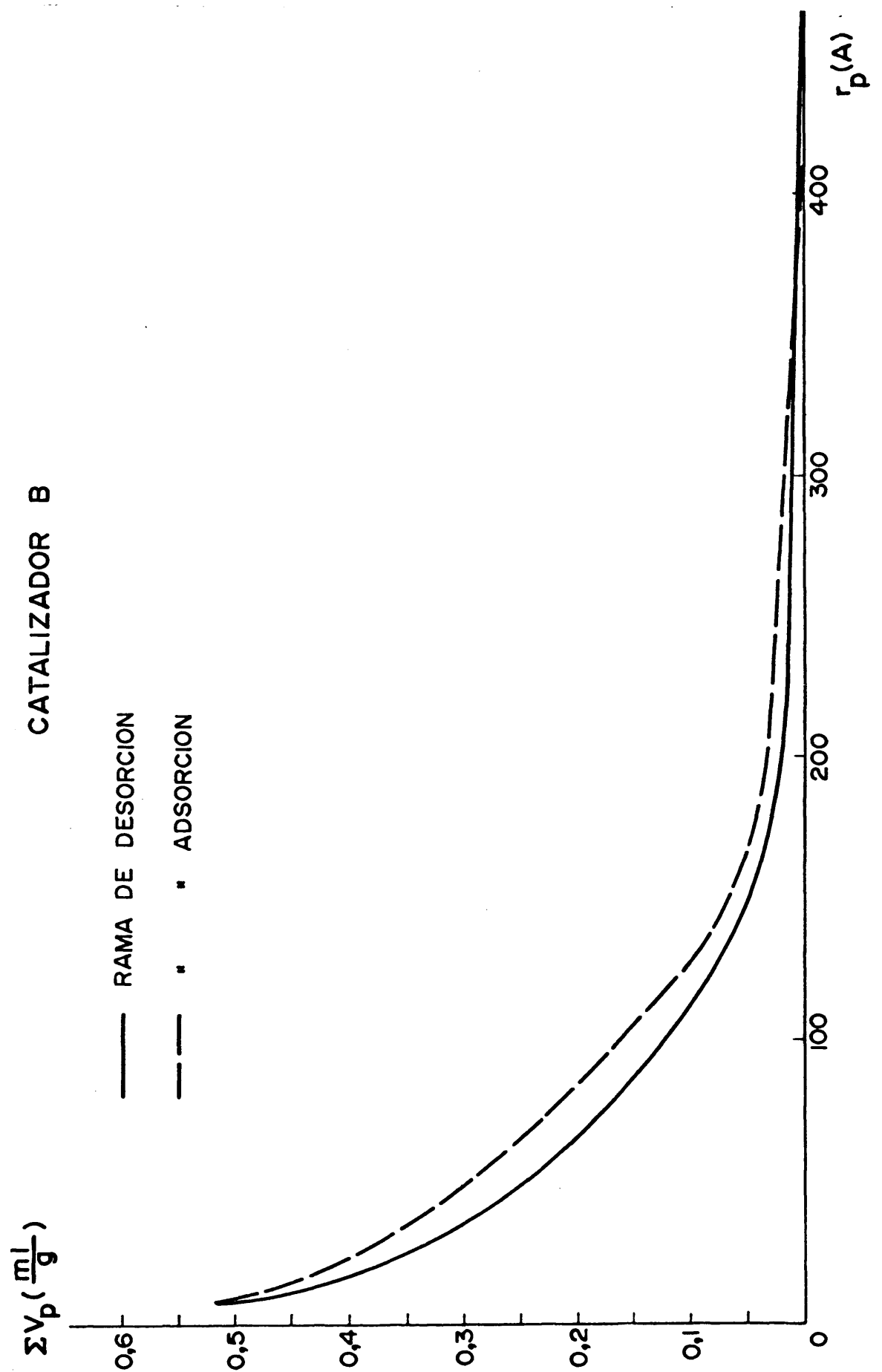


Fig. 13

(Curva de volumen acumulado de poro. Catalizador B virgen)

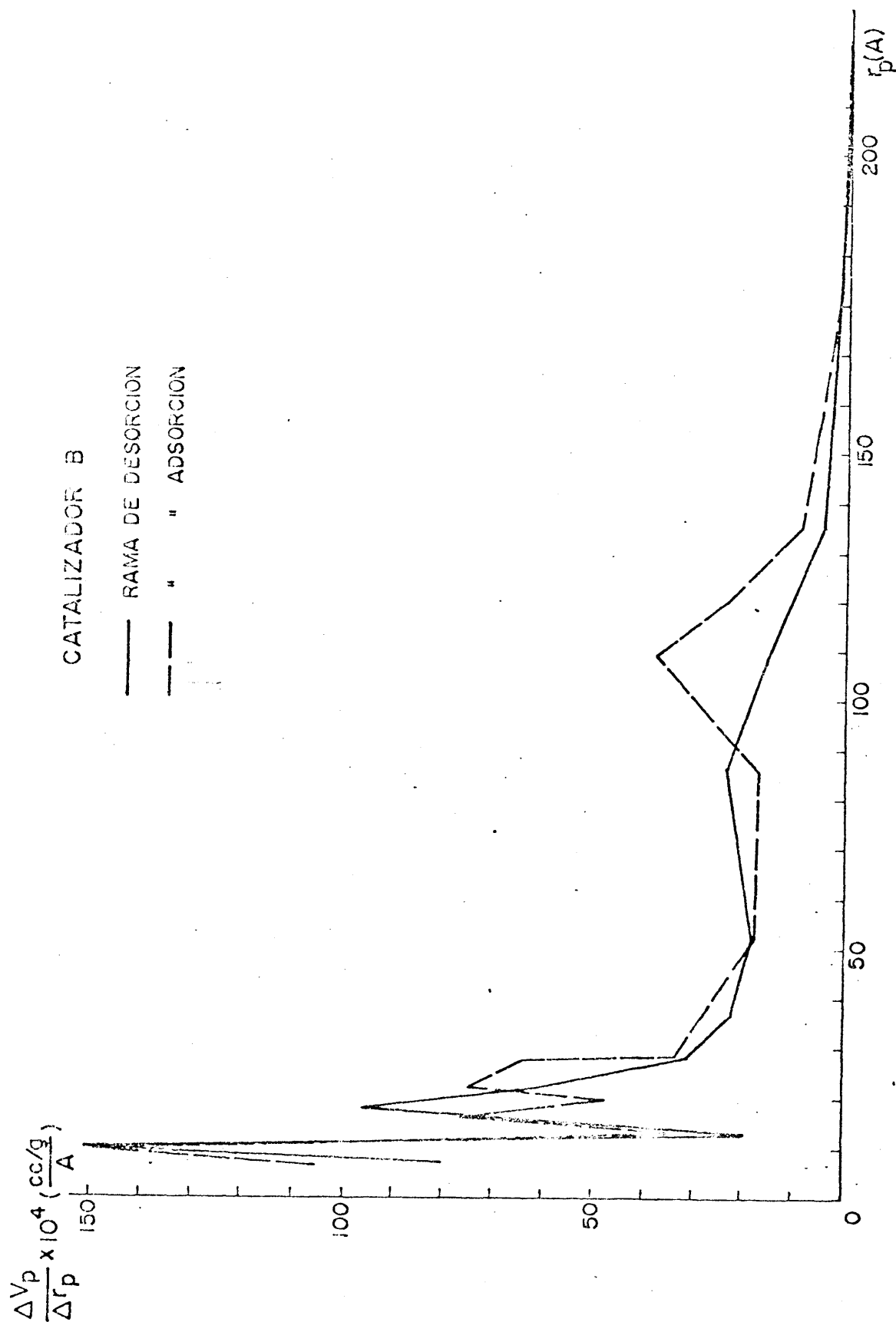


Fig. 14

Curvas de distribución de poros. Catalizador B virgen

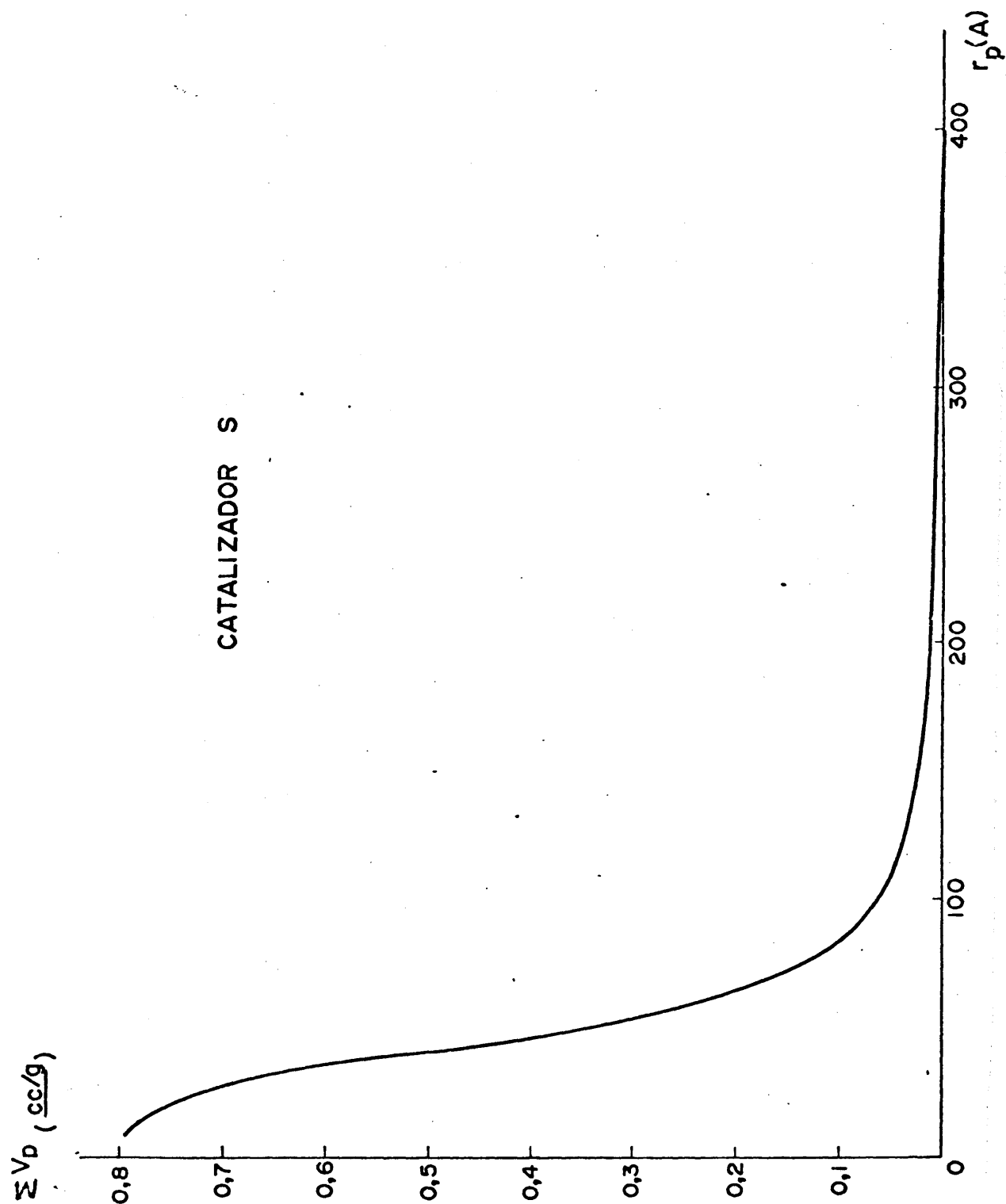


Fig. 15

Curva de volumen acumulado de poro
Catalizador S

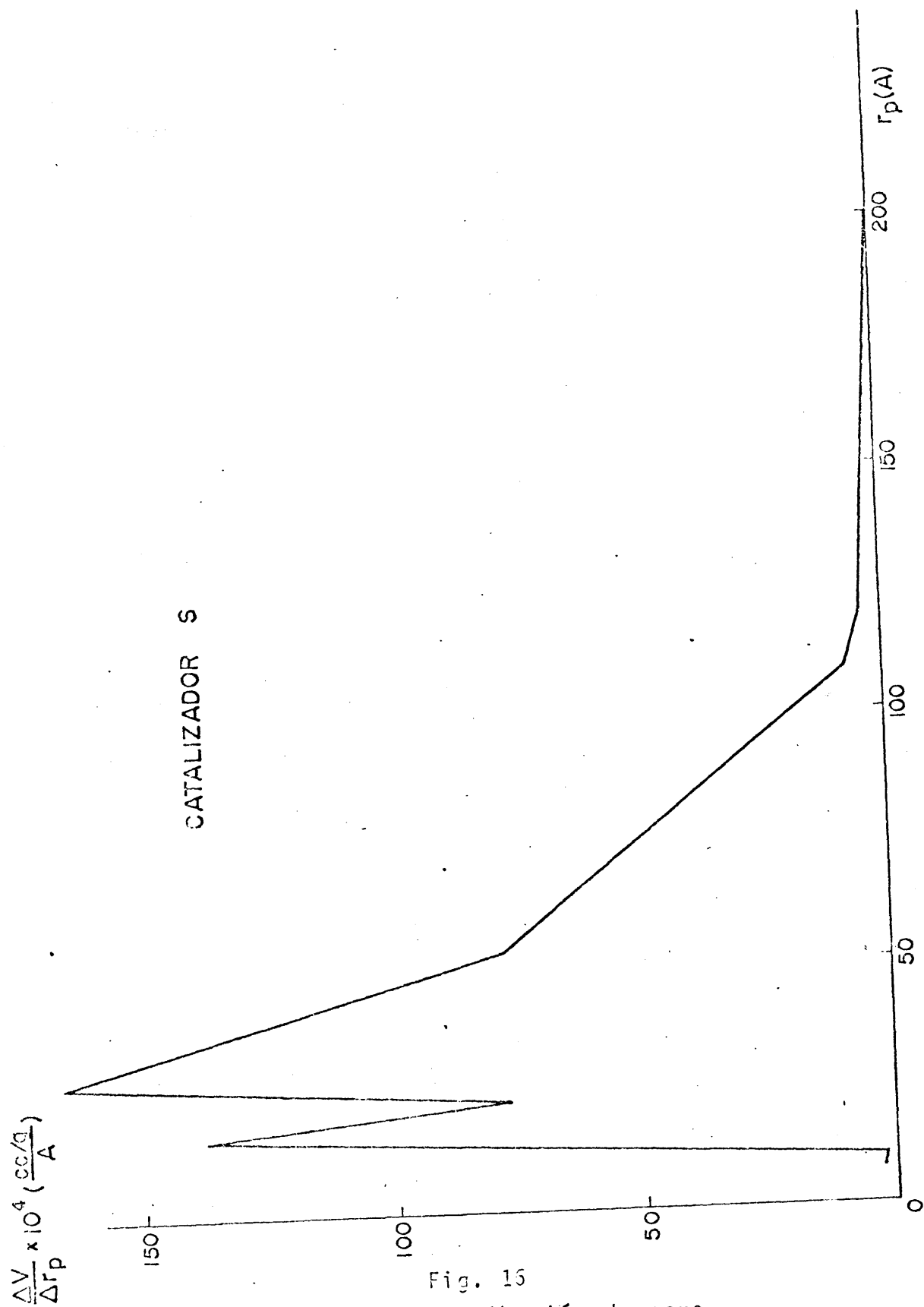


Fig. 15
Curva de distribución de poro
Catalizador S

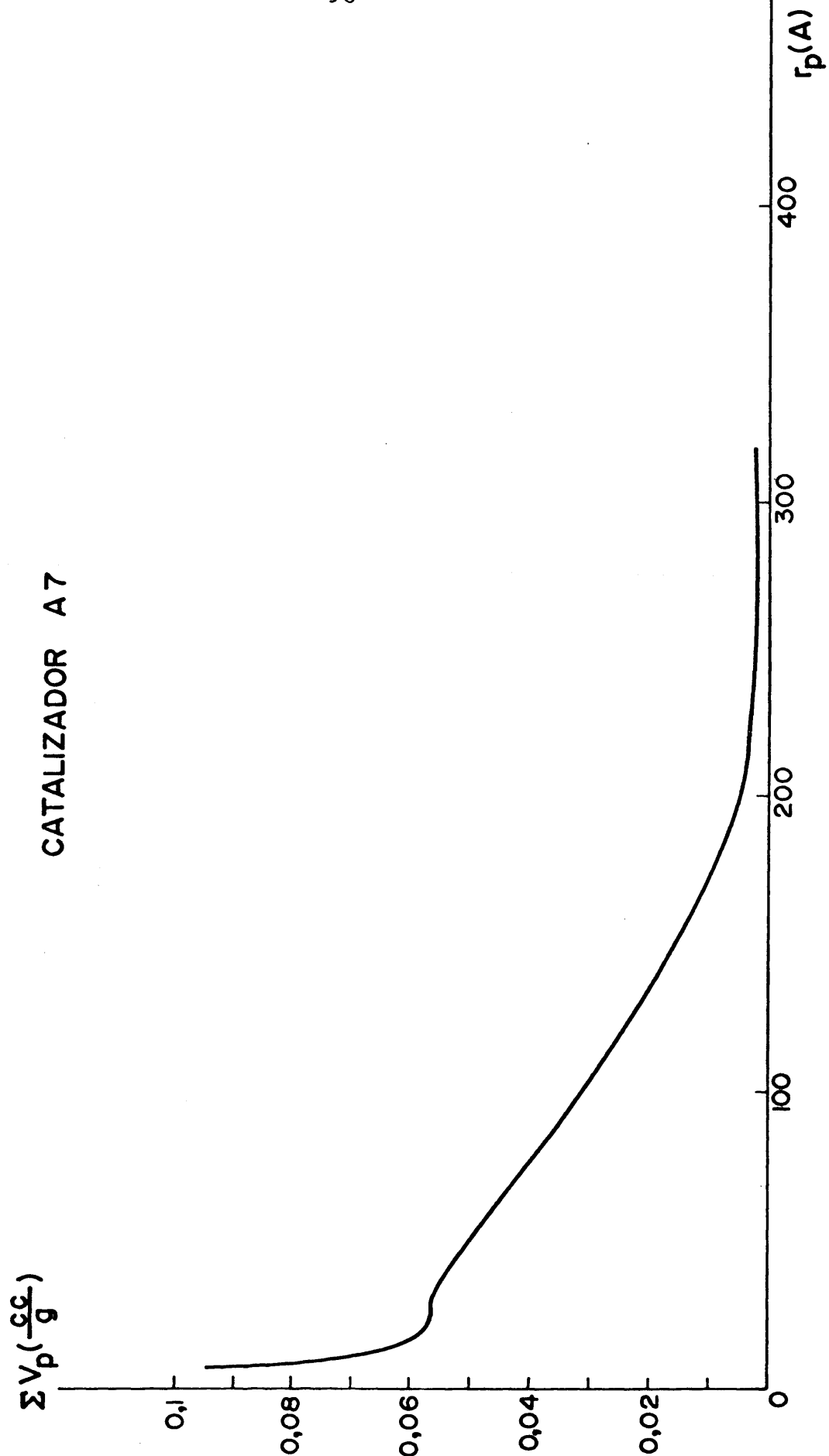


Fig. 17

Curva de volumen acumulado de poro. Catalizador A7

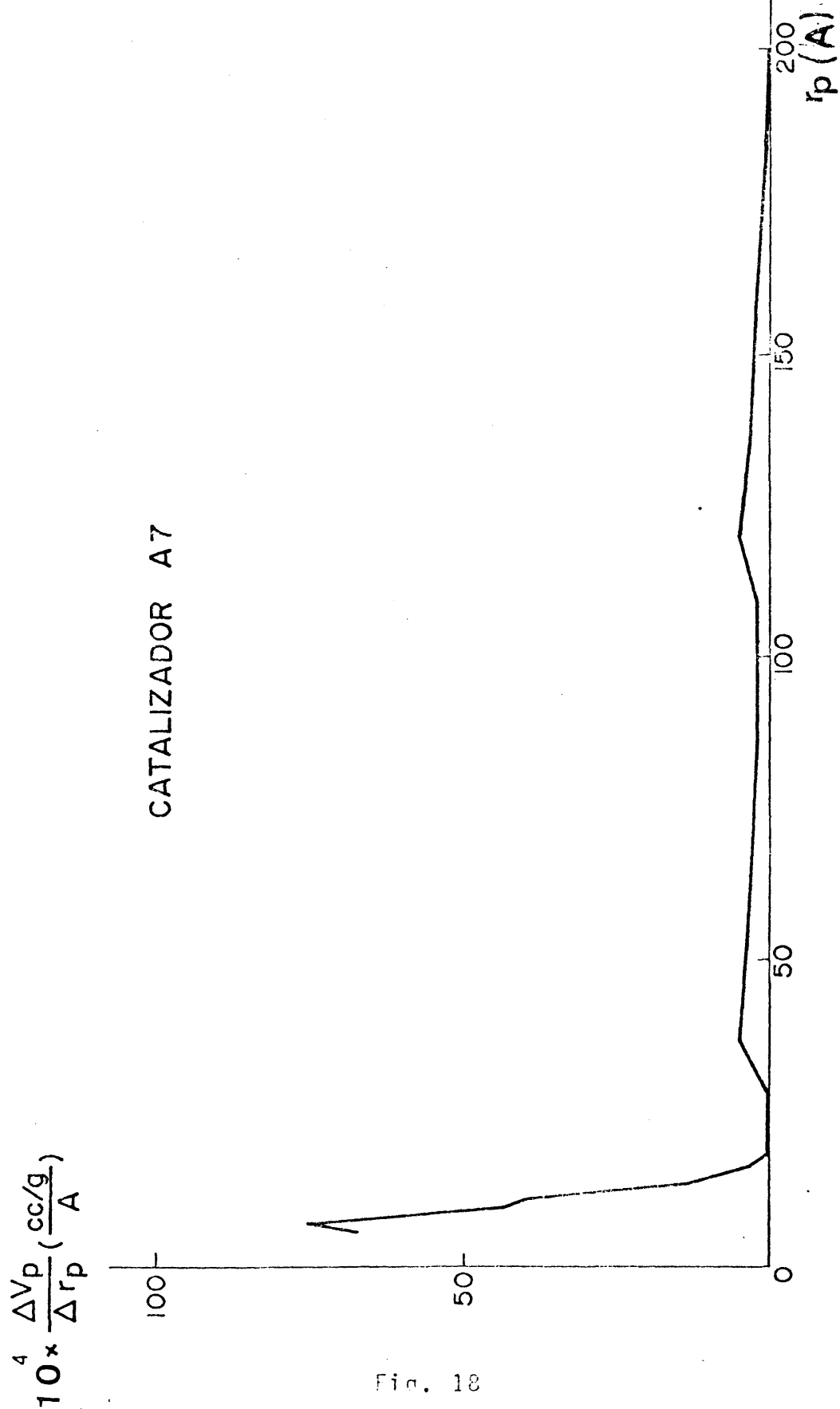


Fig. 18

Curva de distribución de poro. Catalizador A7

IV.6.- RELACION ENTRE LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS CA TALIZADORES Y SU METODO DE SINTESIS

Como ya se ha puesto de manifiesto en trabajos precedentes realizados en este Departamento (31), el método de preparación de los ortofosfatos de aluminio ejerce una influencia notable en las propiedades texturales de los mismos (superficie específica, tamaño y distribución de poros). Así, podemos comprobar que el catalizador obtenido en medio de óxido de etileno, B, posee una superficie notablemente mayor ($319 \text{ m}^2/\text{g}$), que la del obtenido en medio amoniacal, S, ($145 \text{ m}^2/\text{g}$).

La influencia del agente de precipitación se hace sentir de forma sensible en los sistemas porosos de los ortofosfatos de aluminio. Puede observarse que el obtenido en medio de óxido de etileno, B, presenta una amplia distribución de radios de poros, Fig. 13, mientras que el obtenido en medio amoniacal, S, presenta solamente dos máximos acusados a $r_p=15$ y $r_p=33\text{A}$ (Fig. 16).

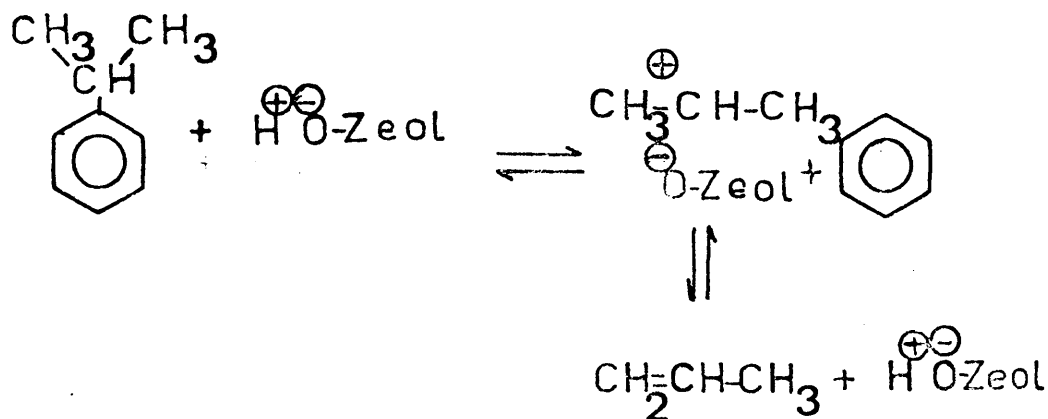
El catalizador envejecido A7 presenta, como era de esperer, valores inferiores de superficie específica y volumen acumulado de poros que los catalizadores vírgenes (Figs. 17 y 18).

V

ACIDEZ SUPERFICIAL DE
CATALIZADORES SOLIDOS

V.1.- PROCEDIMIENTOS GENERALES DE VALORACION

El concepto de acidez superficial fue introducido originariamente para justificar la presencia de algunas sustancias, producidas en los procesos catalíticos, y no como consecuencia de suposiciones basadas en la naturaleza de los llamados centros ácidos de los compuestos sólidos. Así, por ejemplo, la formación de determinadas sustancias en algunas reacciones, como el craqueo catalítico, la isomerización, etc., sólo puede ser explicada si se admite la creación de iones carbonio como intermedios de reacción. Estos se formarían por interacción entre la sustancia reaccionante (hidrocarburos, en el caso del craqueo catalítico) y el centro ácido (36). Un ejemplo muy clásico, lo tenemos en el craqueo de alquilaromáticos utilizando zeolitas descatonizadas, como catalizadores. El esquema del proceso, aparece representado a continuación



La descripción completa de las propiedades de una superficie ácida implica la determinación de la fuerza ácida de sus centros, su densidad (número de centros ácidos por unidad de superficie ó de masa del sólido), y su naturaleza (centros de Brønsted o de Lewis). Este estudio no es generalmente fácil de realizar, ya que la fuerza ácida y la densidad de los centros activos por unidad de superficie es tán íntimamente ligados entre sí. En la bibliografía, no obstante, ha aparecido en los últimos años un gran número de trabajos que analizan todos los factores apuntados ante riormente (37, 38).

Según Walling (39), la fuerza ácida de un sólido puede definirse como la capacidad que posee la superficie para transformar una base adsorbida en su ácido conjugado. Según se produzca la reacción por transferencia de un protón desde la superficie del sólido a la molécula adsorbida (centro ácido de Brønsted), o mediante la transferencia de un par electrónico de la molécula adsorbida a la superficie (centro ácido de Lewis), la fuerza ácida puede expresarse mediante las siguientes funciones de Hammett:

$$H_0 = pK_a + \log \left(\frac{(B)}{(BH^+) } \right) \quad (V.1)$$

ó

$$H_0 = pK_a + \log \left(\frac{(B)}{(AB)} \right) \quad (V.2)$$

donde K_a es la constante de equilibrio de disociación del ácido y (B) , (BH^+) y (AB) , son, respectivamente, las concentraciones de la base, su ácido conjugado, y la del producto formado por adsorción de la base sobre el centro de Lewis.

Por otro lado el número de centros activos presen tes sobre la superficie del catalizador suele expresarse co

no número de centros o miliequivalentes, por unidad de peso o de superficie; esto es, como densidad superficial de centros ácidos.

Existen una gran cantidad de procedimientos para determinar tanto la fuerza ácida como la densidad superficial de centros ácidos de los catalizadores sólidos: procedimientos basados en la adsorción de indicadores coloreados (40, 41), calorimétricos (42, 43), determinaciones a través de reacciones de envenenamiento del catalizador (44), técnicas de intercambio deuterio-hidrógeno (45), métodos espectroscópicos (46, 47, 48), valoraciones en medios acuosos (49, 50, 51), valoraciones en medios no acuosos (52, 53), adsorción de vapores básicos (54, 55, 56), etc. Entre los enumerados, hemos elegido para nuestras determinaciones, las valoraciones en medios no acuosos y las de quimisorción de vapores básicos. La sencillez y la información proporcionada por estas técnicas las hace muy útiles en trabajos de investigación, siendo analizadas seguidamente con cierto detalle.

V.2.- VALORACION EN MEDIOS NO ACUOSOS (Método Benesi)

2.1. FUNDAMENTOS TEORICOS

Este método, introducido por Tamele (52), y Benesi (53), puede describirse como sigue: se mezcla una pequeña cantidad de sólido, previamente calcinado para eliminar el agua adsorbida, con un disolvente anhidro y unas gotas de un indicador de Hammett de pK_a apropiado para la valoración de los centros activos del catalizador. Después de adsorbido el indicador, el cual adquiere el color de la forma ácida, se inicia la adición de una base previamente valorada. La cantidad necesaria de base para introducir el cambio de color del iniciador adsorbido nos proporciona una medida de los centros ácidos presentes en la superficie del catalizador. De esta forma podemos valorar aquellos centros cuya acidez sea mayor que el pK_a del indicador utilizado. Sin embargo, si empleamos indicadores con distintos valores de pK_a es posible la valoración de centros activos de distinta fuerza ácida, pudiéndose obtener de esta forma una imagen de la distribución de centros de distinta actividad sobre la superficie del catalizador.

Matsuzaki y col (57), han estudiado los efectos de algunas variables sobre el resultado de la valoración. Han podido observar que la cantidad de indicador añadida afecta al resultado solamente si es inferior a una cantidad mínima dada (ejemp. para el amarillo de dimetilo esta varía entre 0,2 y 0,3 ml. de solución bencénica al 1%). El tiempo de va

loración afecta sólomente si es menor de 50 horas, pudiendo acortarse éste si el sólido se utiliza finamente pulverizado.

La causa principal de error en esta valoración es la presencia de trazas de agua en el medio, que exaltan la acidez de los catalizadores. Asimismo, pero en grado mucho menor, la apreciación del punto de viraje del indicador puede conducir a errores de valoración.

2.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Reactivo utilizado

Se utilizó como base valorante n-butilamina-"Merck"-destilada sobre hidróxido potásico para eliminar las trazas de agua, que conducirían a error, en solución, 0,0253 M en benceno rigurosamente anhidro.

Indicadores

Se han utilizado los indicadores de Hammett contenidos en la Tabla XI. Los productos comerciales de pureza

Tabla XI

Indicadores utilizados en la determinación de la fuerza de los centros ácidos

<u>Indicadores</u>	<u>pK_a</u>	<u>COLORACION</u>	
		<u>Forma ácida</u>	<u>Forma básica</u>
Rojo neutro	+6,80	Roja	Amarilla pálida
p-dimetil-amino-azobenceno	+3,30	Roja	Amarilla pálida
p-aminoazo-benceno	+2,80	Roja anaranjada	Incolora
p-nitroanilina	+1,10	Amarilla	Incolora

analítica se recrystalizaron de etanol hasta punto de fusión constante.

Método operatorio

Se introduce en un matraz de 20 ml, las muestras de catalizador previamente pesadas, una vez secas; se agregan 5 ml. de benceno anhidro y una o dos gotas del indicador pertinente. El sistema se agita mecánicamente. Al adsorberse el indicador sobre la superficie del sólido aparece la coloración ácida que alcanza su máxima intensidad a los diez minutos de agitación. Se inicia seguidamente, la adicción de base valorante con ayuda de una micropipeta -en porciones de 0,05 ml- agitándose al matraz durante unos veinte minutos después de cada adicción. El punto final se advierte cuando desaparece completamente el color ácido de la superficie del catalizador.

V.3.- VALORACION POR ADSORCION DE VAPORES BASICOS

3.1. FUNDAMENTOS TEORICOS

Este método como se indicó anteriormente se basa en la medida de la cantidad de vapor básico quimisorbido por la superficie del catalizador. La utilización de diferentes bases ha conducido a resultados muy dispares, sobre todo si la muestra se desgasifica a bajas temperaturas. De acuerdo con Uchida y Tezma (58), estas diferencias pueden deberse a la distinta fuerza de las bases utilizadas y/o a las diferentes velocidades de difusión de las bases a través de los microporos del sólido. Entre las bases más comúnmente usadas se encuentran las aminas, como la anilina, piridina, quino-
leína, etc. y algunos compuestos inorgánicos básicos como el amoníaco.

En el caso concreto del amoníaco, su utilización como base valorante, presenta una serie de ventajas, tales como su elevada basicidad, su estabilidad frente a la temperatura (59), y su pequeño tamaño molecular. Este último he-
cho ha provocado fuertes críticas por parte de algunos autores (60), ya que puede dar lugar a la penetración del amo-
niaco en los poros del sólido con lo que se valoraría una
acidez mayor que la superficial (61).

El mecanismo, generalmente admitido para la adsor
ción química del amoníaco sobre los catalizadores, es el pro
puesto por Peri (62) y Wilnot (63). Estos autores ponen de

manifiesto la existencia de una verdadera reacción química entre los grupo $-OH$ de la superficie del sólido y el amoniaco, con formación de agua y de grupos $-NH_2$, que quedan unidos a la superficie. Debido a esto, cuando se realiza la desorción del compuesto a temperaturas elevadas, se desprenden de la superficie moléculas pequeñas, principalmente agua, lo cual altera la estructura y acidez del sólido.

Así, pues, debido a su naturaleza química, el equilibrio de adsorción de la base se alcanza, generalmente, a temperaturas elevadas y presiones bajas, aunque es practicamente imposible eliminar la adsorción física del amoniaco sobre el catalizador. Murakami y Shiba (56), han observado que las isotermas de adsorción de amoniaco sobre alúmina, pueden interpretarse suponiendo que existen dos tipos diferentes de adsorción: la primera, tiene lugar a bajas presiones, y decrece en presencia de sustancias alcalinas; la segunda, se produce a presiones superiores y no se ve afectada por los alcális. Esto hace suponer que la primera corresponde a la neutralización de los centros ácidos. Por otro lado Hirschler (61), ha comprobado que sobre un determinado centro ácido puede adsorberse más de una molécula, lo cual hace aun más problemático la interpretación de resultados.

A pesar de todos los defectos anteriormente apuntados, el método de adsorción-desorción de vapores básicos, es el único método de valoración de los centros ácidos de catalizadores que puede ser aplicado en condiciones semejantes a las de reacción. Debido a esto, en la bibliografía continúan apareciendo trabajos, en número creciente, en los que la acidez superficial de muchos compuestos se valora por quimisorción de vapores básicos (64).

3.2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

El aparato utilizado en las experiencias de quimisorción de amoniaco, es el mismo que se utilizó para la realización de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, y cuyo esquema aparece en la Fig. 9. El amoniaco necesario para las medidas se introduce en el matraz, I, y el helio para el calibrado del aparato, en el matraz II.

El portamuestras se introduce en un microhorno, como el que se indica en la Fig. 10, de forma que el bulbo que contiene el catalizador quede totalmente dentro de aquél. Este posee un dispositivo de regulación automática de temperatura, y un termopar que se introduce entre la resistencia y el portamuestras para conocer en todo momento la temperatura de operación.

3.3. CALIBRADO DEL APARATO

El calibrado del espacio muerto-volumen ocupado por el gas en contacto con la muestra y que no es adsorbido por ella- se realiza de forma análoga a la descrita para el calibrado con helio en el cálculo de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. La diferencia estriba en que, al realizar experiencias a distintas temperaturas de bulbo, es necesario una curva de calibración que nos relacione el volumen muerto. V_d , con la temperatura del bulbo.

Seguidamente detallamos los cálculos seguidos para la calibración del espacio muerto, en el caso del catalizador denominado, S virgen.

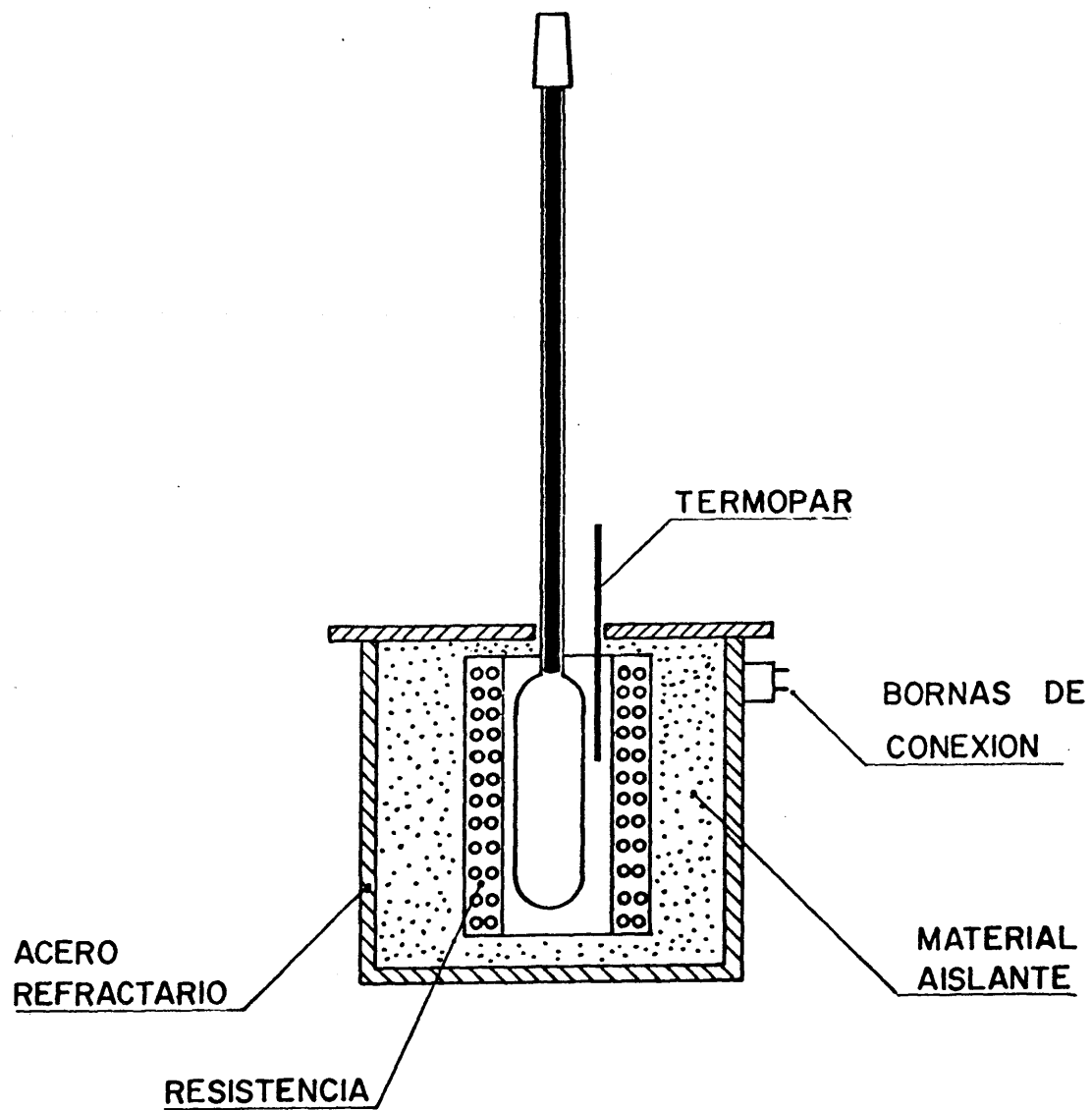


Fig. 10

Horno utilizado en los ensayos de quimisorción de amoníaco

a) Calibrado a temperatura ambiente

En la Tabla XII, aparecen los valores obtenidos para las diferentes magnitudes que se precisan para el cálculo del espacio muerto del aparato. El significado de cada columna es el mismo que se dió en el calibrado con helio, para las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Véase apartado IV.

Tabla XII

Calibrado del espacio muerto a temperatura ambiente

(Cat. S virgen , $P_{atm}=703,9$ mmHg , $T_{amb}=19,5^{\circ}C$)

$\Delta P(\text{mmHg})$	$\Delta P_{corr}(\text{mmHg})$	$\Delta V(\text{cm}^3)$	$\Delta V_{CH}(\text{cm}^3)$	$V_d(\text{cm}^3)$
270,0	269,0	4,9	4,2	15,6
459,8	457,9	8,5	7,4	16,2

$$V_{d\text{medio}} = 15,9 \text{ cm}^3$$

Una vez realizado el calibrado del espacio muerto sin eliminar el gas de la línea, se comienza a calentar el portamuestras, a distintas temperaturas. Por efecto de la calefacción el gas se dilata, produciéndose un aumento de presión dentro de las conducciones, que es detectado por el manómetro del aparato. De esta forma, si dividimos la presión corregida a que se encuentra el sistema (columna 2ª Tabla XIII), a cada temperatura, por el volumen de gas introducido (que permanece constante), se obtiene la variación de V_d con la temperatura. Los datos obtenidos se resumen en la Tabla XIII, apareciendo la recta de calibrado obtenida en la Fig. 20.

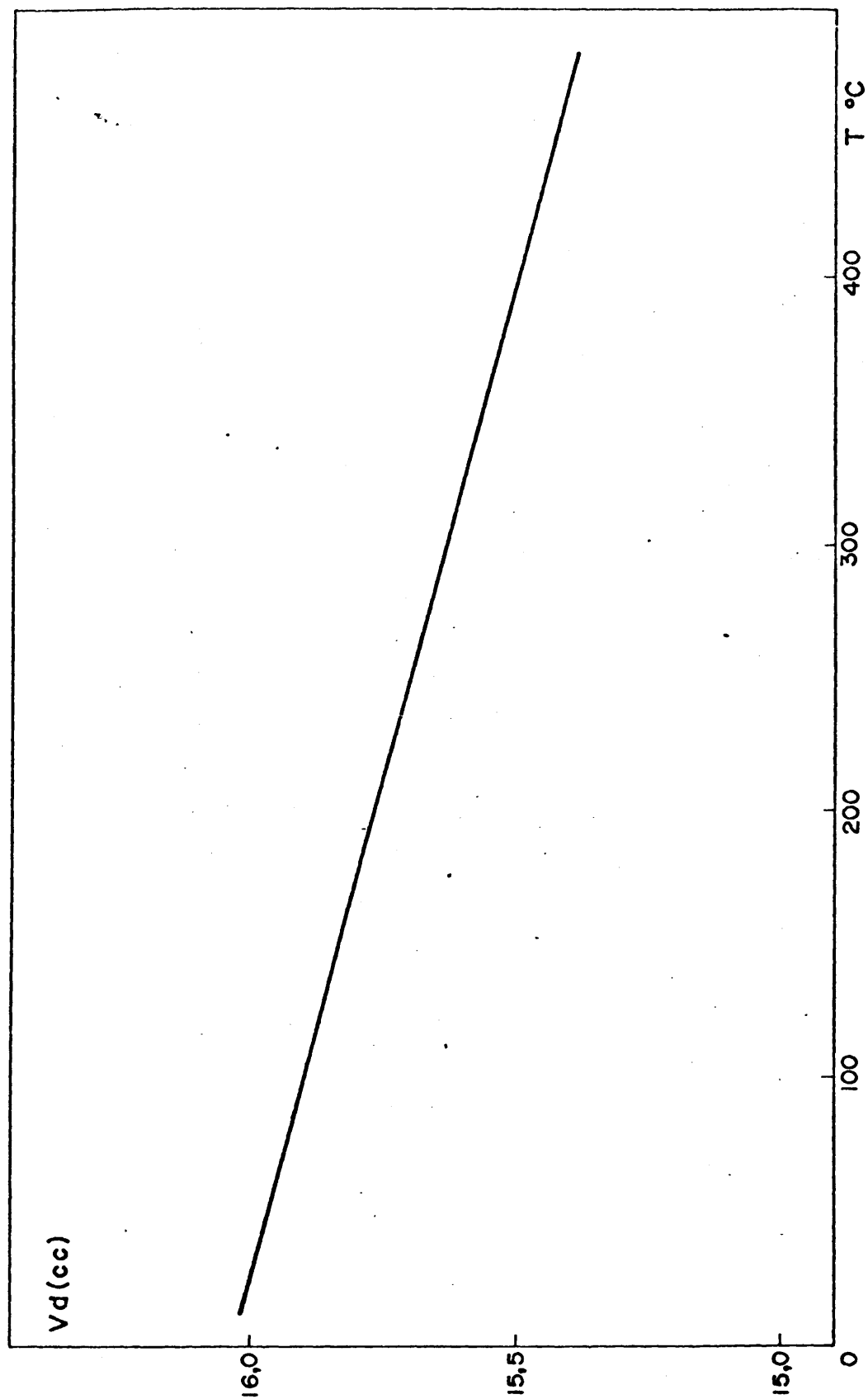


FIG. 20
Variación de V_d con la temperatura

Tabla XIII

Variación del espacio muerto Vd con la temperatura

P(mmHg)	P _{corrg} (mmHg)	V _{CH} (cm ³)	Vd(cm ³)	T°C
459,8	457,9	7,4	15,90	19,5
462,4	460,5	7,4	16,00	50,0
468,6	466,7	7,4	15,85	150,0
471,6	469,7	7,4	15,73	230,0
482,4	480,5	7,4	15,45	440,0

Si se examina la Fig. 20, puede observarse que la variación de Vd con la temperatura es mínima (inferior al 3,5% en todos los casos), lo cual era previsible si se tiene en cuenta que las variaciones de temperatura se producen en una pequeña parte del aparato (en el bulbo portamuestras).

3.4. DESCRIPCION DE UNA EXPERIENCIA

Cálculo de la isoterma de adsorción

Se realiza siguiendo el método operatorio descrito en el apartado IV.5.2, pero utilizando amoníaco como gas a adsorber. Los resultados de una experiencia se resumen en la Tabla XIV, indicándose seguidamente lo que representa cada columna.

(1).- Lectura de la bureta que contiene el amoníaco, en cm³.

(2) y (3).- Son los volúmenes de amoníaco introducidos en las condiciones de operación, y en condiciones nor

Tabla XIV
RAMA DE ADSORCION (Catalizador S virgen)

Tamb = 20°C Tb = 20°C Peso de muestra=0,1534g. Patm.corg=
=707,2mmHg
NH₃introducido $\frac{707,2}{20^\circ\text{C}} \text{ mmHg} = 40,2 \text{ cm}^3$; Vd(20°C)=15,9cm³

(1) Bureta (cm ³)	(2) V _{NH₃} (cm ³)	(3) V _{NH₃} C.N. (cm ³)	(4) ΔPmmHg	(5) ΔPcorg mmHg	(6) V _{muerto} (cm ³)	(7) V _{ads} (cm ³)	(8) V _{ads/g} (cm ³)
36,6	3,6	3,1	30,2	30,1	0,5	2,6	16,7
32,5	7,7	6,7	61,7	61,5	1,1	5,6	36,2
28,8	11,4	9,9	103,2	102,8	1,4	8,0	52,2
24,6	15,6	13,5	154,6	154,0	2,8	10,7	68,9
20,6	19,6	17,0	184,1	183,4	3,3	13,7	89,0
14,5	25,7	22,3	284,0	282,8	5,1	16,1	105,1
12,4	27,8	24,1	344,8	343,3	6,2	17,8	116,3
10,4	29,8	25,9	418,5	416,8	7,6	18,2	118,9
8,5	31,7	27,5	489,4	487,4	8,9	18,6	121,2
7,0	33,2	28,8	535,3	533,1	9,7	19,1	124,2

males, respectivamente. El paso de la columna (2) a la (3) se realiza aplicando la ecuación de los gases perfectos. Esta aproximación es tanto más exacta cuanto mayor es la temperatura; es decir, cuanto más cerca estemos de las condiciones a las que se vá a utilizar el catalizador.

(4).- Indica la presión, sin corregir, que existe en el aparato; se obtiene restando del cero del aparato la lectura del manómetro.

(5).- Representa la presión corregida del sistema, expresada en mmHg. Se obtiene restando a la presión indicada en la columna (4) 0,1 mmHg por cada 25 mmHg.

(6).- Indica el volumen muerto del aparato, o volumen de gas que no es adsorbido y que está en contacto con la muestra. Se obtiene multiplicando la presión corregida (columna (5)), por el volumen muerto obtenido en el calibrado con helio (V_d).

(7).- Volumen adsorbido por la muestra, se obtiene restando los valores de la columna (6) de la (3).

(8).- Volumen adsorbido por gramo de muestra, en condiciones normales de presión y temperatura. Se obtiene dividiendo los valores de la columna anterior por el peso de la muestra.

Cálculo de la isoterma de desorción

La construcción de la rama de desorción de la isoterma, se realiza de forma análoga a la de la rama de adsorción, pero desorbiendo ahora el gas adsorbido por la muestra. Para ello se succiona éste de la línea, por medio de una borba Tonnler. El gas desorbido en cada punto, se devuelve

a la bureta, que nos mide su volumen. Asimismo el manómetro, A, nos indica la presión de la línea después de cada desorción. Los resultados de ésta, se resumen en la Tabla XV, siendo el significado de cada columna, el que se detalla a continuación.

(1).- Lectura de la bureta, expresada en cm^3 .

(2).- Volumen desorbido (cm^3). Se obtiene restando a la lectura el último volumen de la bureta de la rama de adsorción.

(3).- Volumen desorbido en C.N. La transformación se hace de forma análoga a la realizada en el cálculo de la rama de adsorción.

(4).- Presión que reina en el interior del portamuestras. Se obtiene de forma análoga a la descrita para la rama de adsorción.

(5).- Presión corregida, que se calcula de forma análoga a la indicada en la adsorción.

(6).- Volumen muerto o no adsorbido. Se calcula de forma análoga al caso de la adsorción.

(7).- Volumen remanente en la línea y muestra. Se obtiene restando al último volumen en C.N. de la rama de adsorción, el volumen desorbido en condiciones normales.

(8) y (9).- Volumen adsorbido y adsorbido por gramo, respectivamente. Se determinan de forma análoga a la descrita en la adsorción.

Tabla XV

RAMA DE DESORCION (catalizador S virgen)

NH₃ remanente en la bureta = 7,0 cm³

Volumen de NH₃ introducido en el aparato
= 28,81 cm³

(1) Bureta (cm ³)	(2) V _{desorb} (cm ³)	(3) V _{NH} C.N. (cm ³)	(4) ΔP (mmHg)	(5) ΔP _{corr} (mmHg)	(6) V _{muerto} (cm ³)	(7) V _{reman.} (cm ³)	(8) V _{ads} (cm ³)	(9) V _{ads/g} (cm ³ /g)
1,5	4,5	3,9	351,5	350,1	6,42	24,91	18,49	120,5
3,7	6,7	5,8	266,3	265,3	4,87	23,00	18,13	118,1
,3	9,3	8,1	175,2	174,5	3,2	20,7	17,5	114,3
,1	12,1	10,5	88,4	84,9	1,6	19,3	16,7	108,8
,5	13,5	11,7	46,7	44,9	0,8	17,1	16,2	105,8
1,8	14,1	12,2	21,4	21,3	0,4	16,6	16,2	105,5

V.4.- ACIDEZ DE LOS ORTOFOSFATOS DE ALUMINIO

4.1. DETERMINACION DE LA FUERZA ACIDA DE LOS CENTROS ACIDOS POR EL METODO BENESI

En la tabla XVI se resumen los valores obtenidos en la determinación de la acidez por valoración en medios no acuosos (siguiendo el procedimiento Benesi), para los catalizadores obtenidos, B, S y A7.

Tabla XVI
Fuerza relativa de los centros ácidos presentes en los catalizadores B, S y A7

CATALIZADOR	Acidez (meq/g) frente a:				Rojo neutro
	p-nitroanilina	p-aminoazobenceno	p-dimetilaminoazobenceno		
B	0,06	0,36	0,62		0,83
S	0,05	0,18	0,25		0,42
A7	0,00	0,08	0,12		0,20

En la Tabla anterior puede apreciarse que el catalizador obtenido en medio de óxido de etileno, B (que posee mayor superficie y volumen acumulado de poros), presenta una acidez superficial mayor que el obtenido en medio amoniacal, S. El catalizador envejecido, A7, presenta siempre valores

inferiores de acidez, frente a todos los indicadores.

4.2. DETERMINACION DE LA ACIDEZ DE LOS CATALIZADORES POR QUINISORCION DE AMONIACO.

Los resultados obtenidos en las experiencias de quinisorción de amoniaco se resumen en las Figs. 21 a 29, analizándose todos los factores que influyen en la determinación.

En la Fig. 21, se representan las isotermas de adsorción-desorción, cuyos cálculos matemáticos se han detallado en el apartado V.3.4. En ella puede apreciarse que la isoterma de adsorción se aproxima a una isoterma tipo Langmuir (entre 100 y 500 mmHg de presión y 120 y 310°C de temperatura) como se indica en las Figs. 22, 23 y 24 (65), mientras que la desorción, de pendiente prácticamente cero, nos indica que la adsorción es eminentemente química, ya que a la temperatura de adsorción, la desorción es prácticamente nula. Para la determinación de las isotermas, se ha realizado un programa de computación adecuado, en un ordenador 7090, el cual aparece detallado esquemáticamente en el anéndice de esta Memoria.

En la Fig. 25, se muestra el efecto del tiempo de desgasificación sobre el volumen de amoniaco adsorbido. Los volúmenes adsorbidos por una muestra desgasificada a alto vacío durante un tiempo aproximado de media hora, son mucho mayores que los adsorbidos por la muestra desgasificada durante 12 horas. Esto puede deberse a la gran afinidad del amoniaco por el agua. Esta puede absorber varias veces su volumen de amoniaco. Estos ensayos han sido realizados a 310°C, temperatura a la cual la adsorción física debe estar reducida al mínimo.

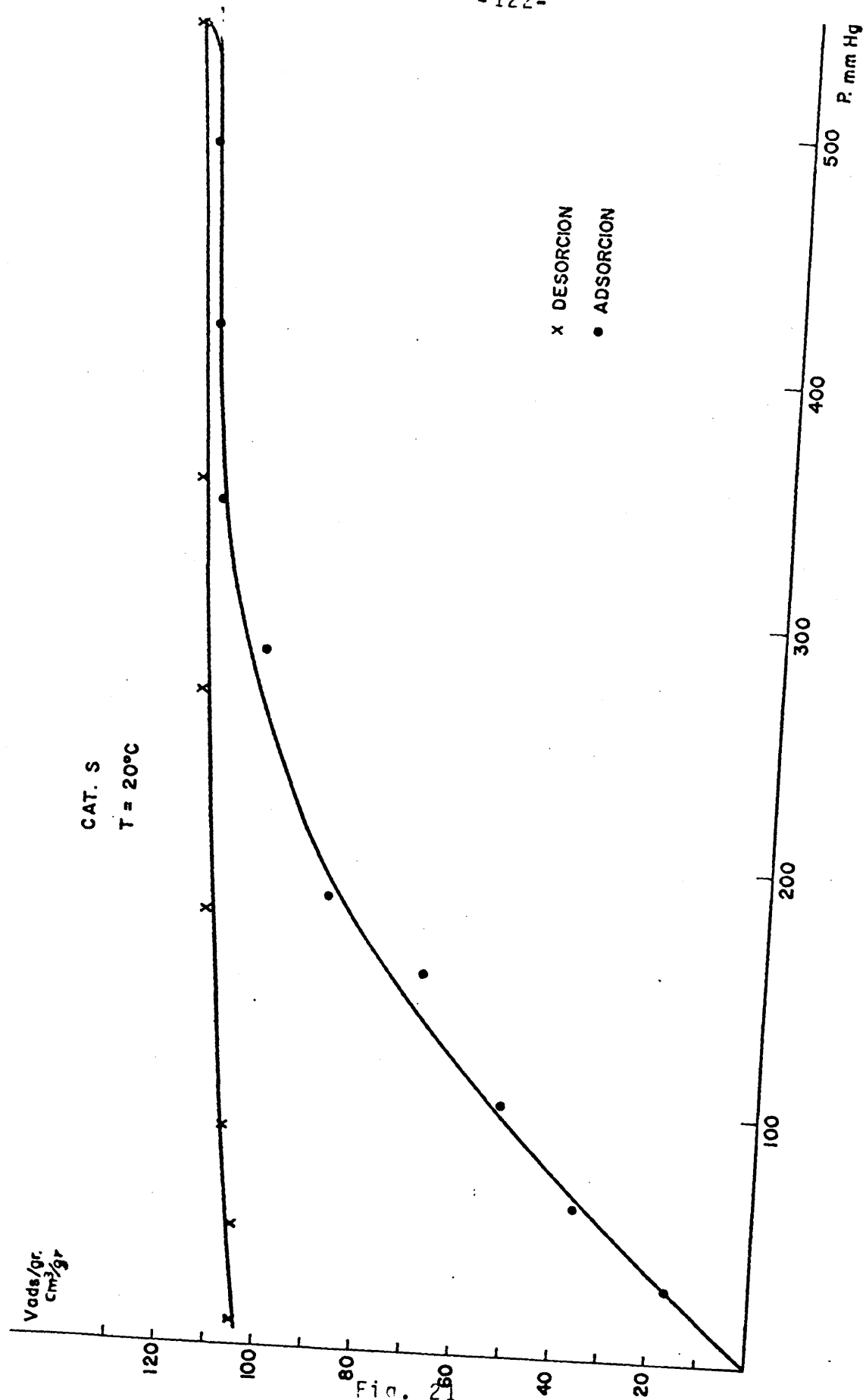


Fig. 21

Isotermas de adsorción-desorción de amoniaco del catalizador, S.

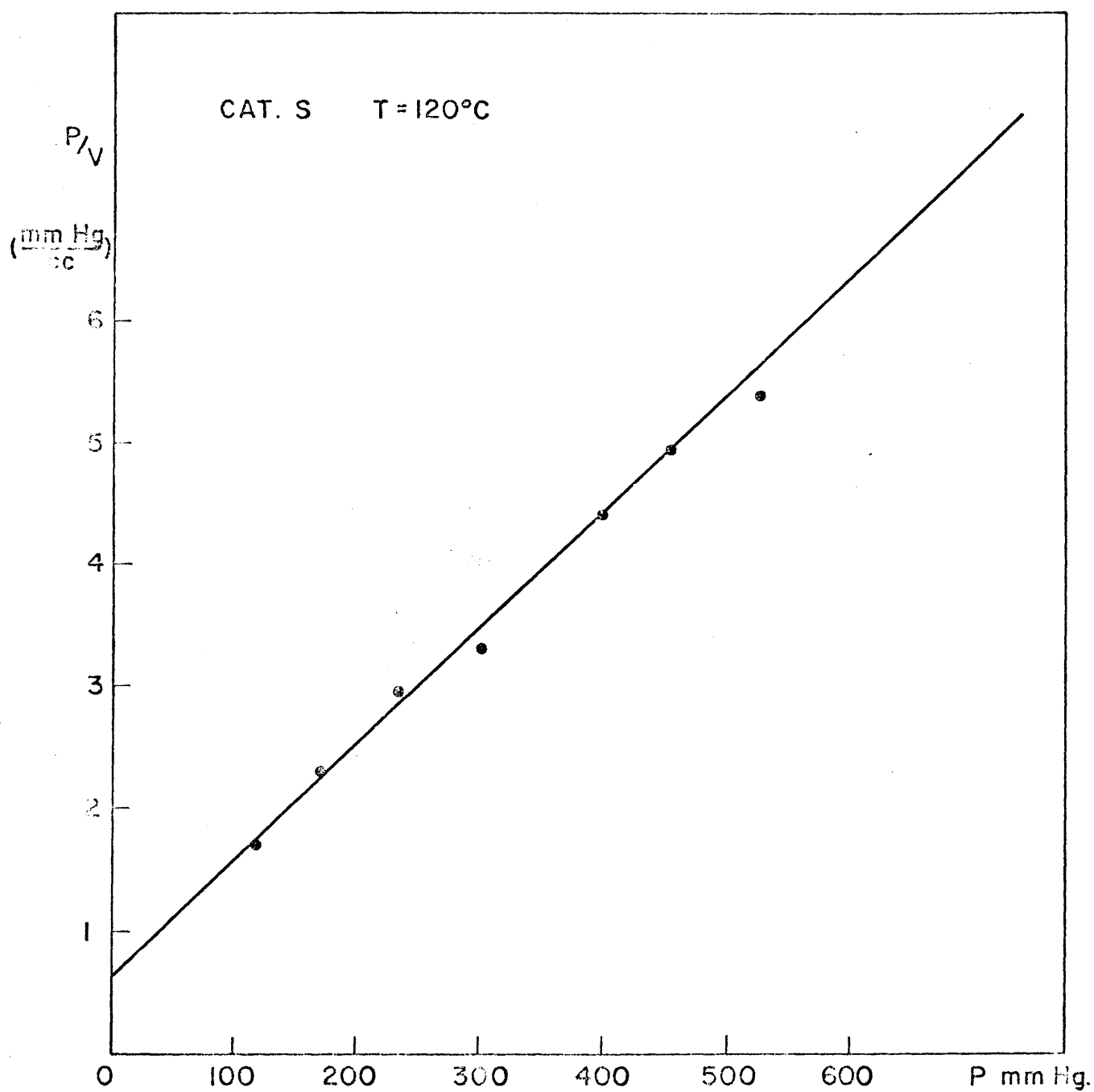
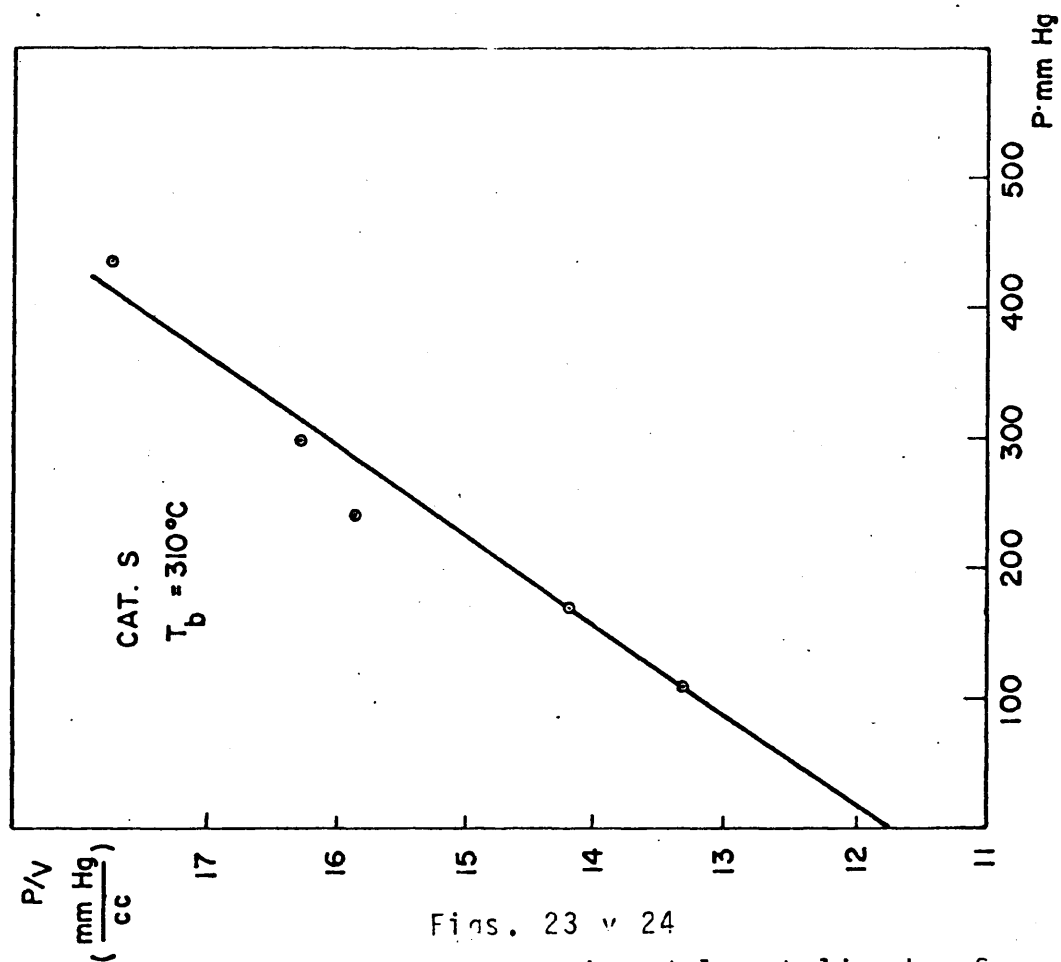
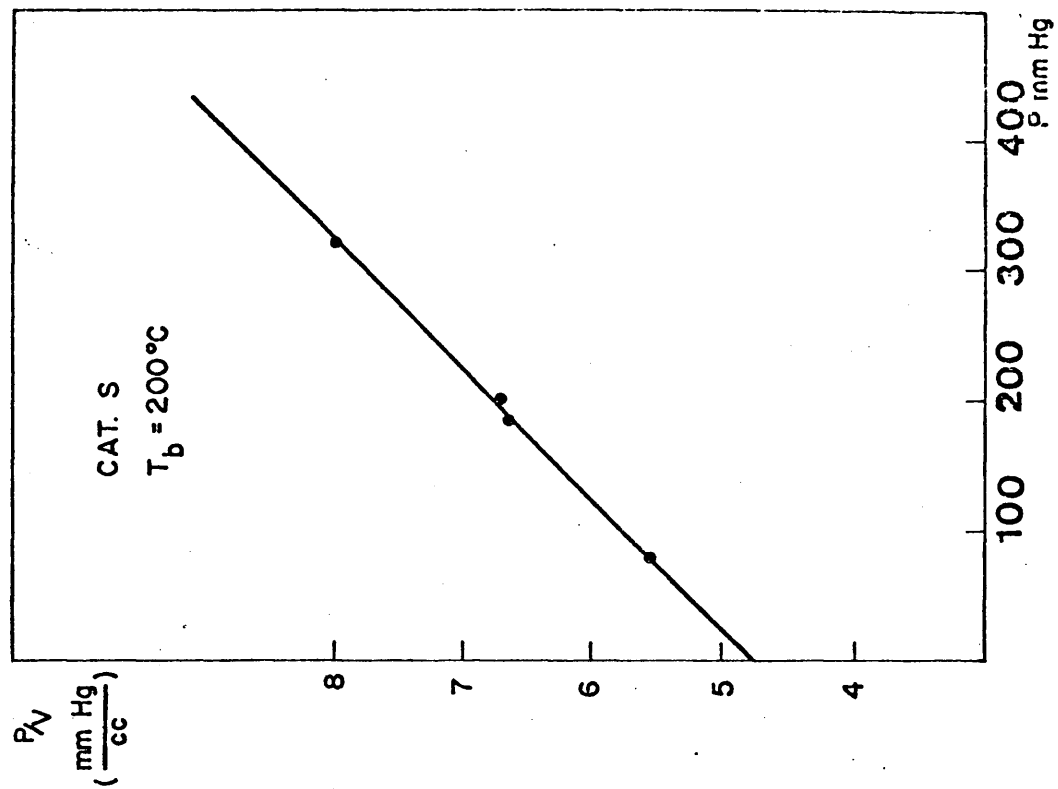


Fig. 26

Isoterma de amoniaco, tipo Langmuir, del catalizador S



Figs. 23 y 24

Isotermas de amoníaco, tipo Langmuir, del catalizador S

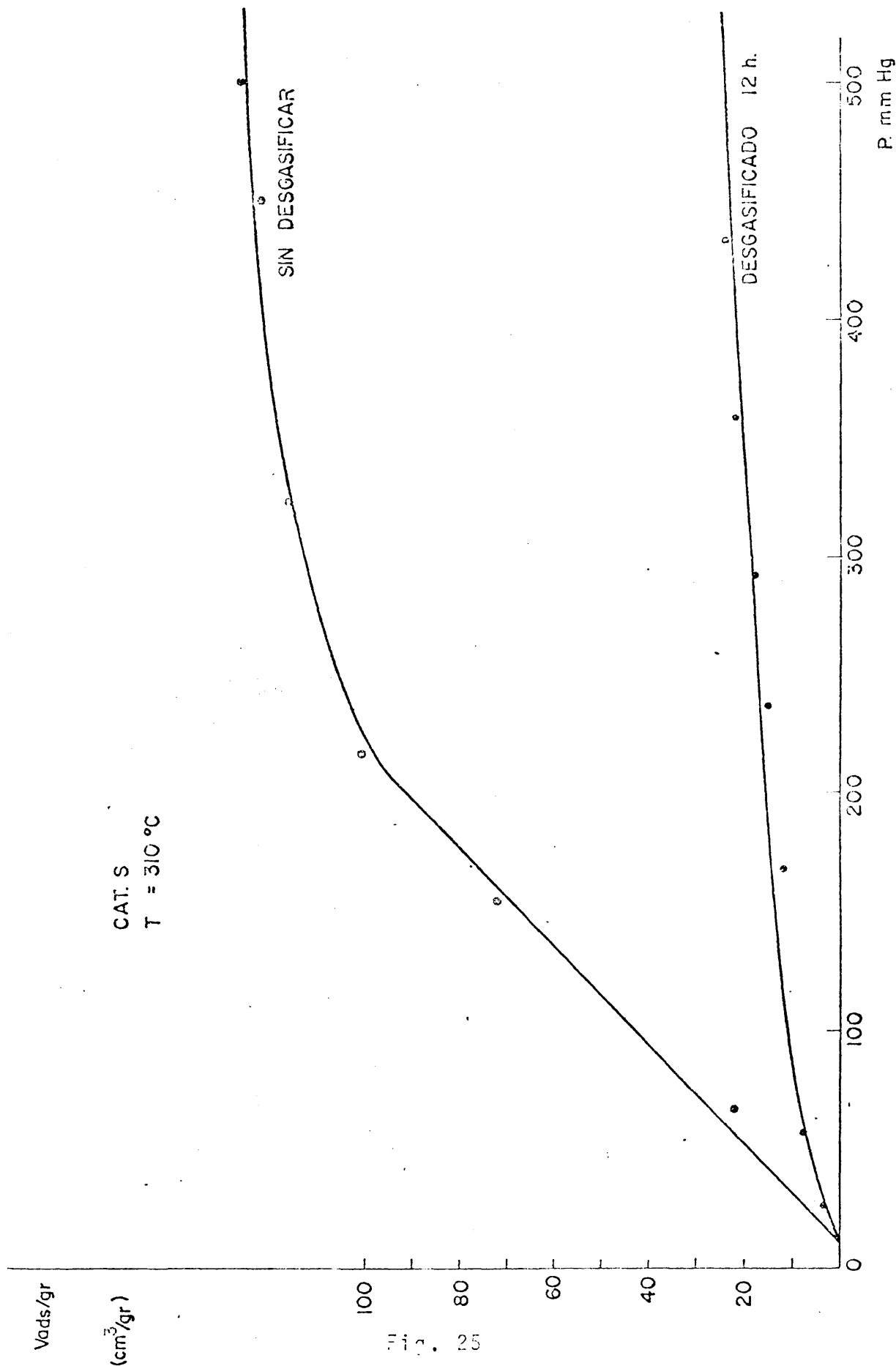
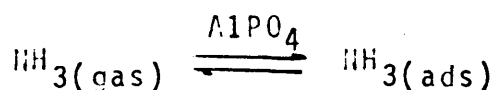


Fig. 25

Influencia del tiempo de desgasificación sobre la adsorción de amoníaco

En las Figs. 26 y 27, se comparan las isotermas de adsorción de los dos catalizadores sintetizados por nosotros, a dos temperaturas diferentes. A bajas temperaturas, $T=20^{\circ}\text{C}$, (Fig.26), puede apreciarse que las dos isotermas presentan valores practicamente coincidentes, dentro del error experimental, lo cual puede ser debido a que a dicha temperatura coexisten la adsorción física y la química, y si bien el catalizador B, posee mayor acidez que al S, presenta un menor volumen de poros que el catalizador S. De esta forma, la mayor quimisorción (valoración de los centros ácidos) del compuesto B, se compensa con la mayor fisisorción (adsorción física sobre el sistema poros) del catalizador S, obteniéndose para ambos, resultados coincidentes. En la Fig. 27, isotermas de adsorción realizadas a 310°C , temperatura a la cual no existe practicamente fisisorción, puede apreciarse que los valores de la isoterma de adsorción del catalizador B, son en todo momento superiores a los valores de volumen adsorbido por gramo, del catalizador S. Esto está de acuerdo con la mayor acidez obtenida por el método Benesi para el catalizador B y concuerda con las suposiciones hechas anteriormente.

Por último en las Figs. 28 y 29, se muestra la variación con la temperatura, de los valores del volumen adsorbido por gramo, para ambos catalizadores. En ambas figuras puede apreciarse una disminución del volumen adsorbido, a medida que aumenta la temperatura de adsorción. Esto se debe, como es lógico, a la eliminación de la fisisorción, que presenta gran extensión a bajas temperaturas. Superados los 310°C , las isotermas se hacen prácticamente coincidentes, Fig. 29, lo cual nos hace suponer que pasada esta temperatura se alcanza el equilibrio en la reacción:



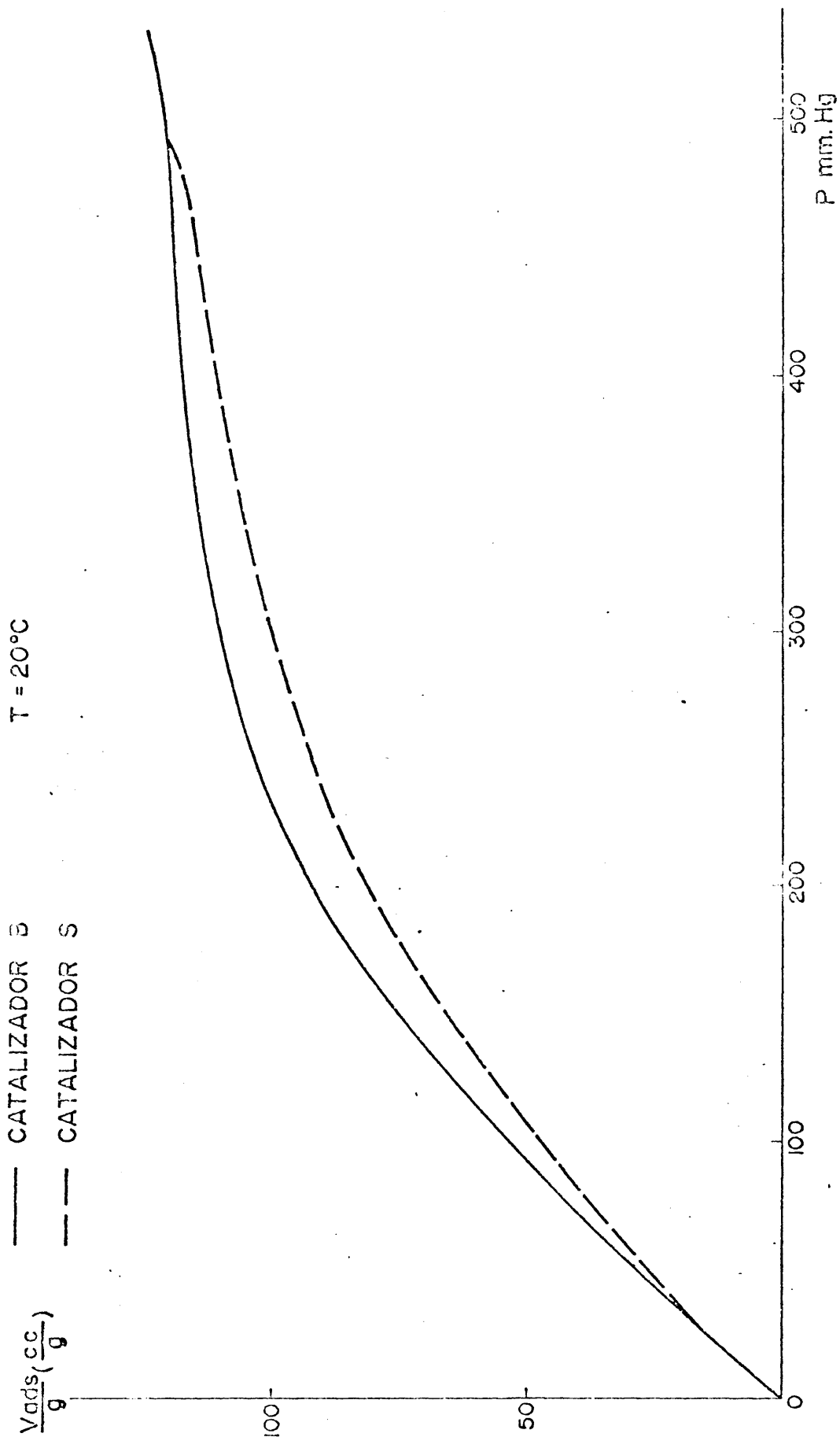


Fig. 26
Isotermas de adsorción de amoníaco (T=20°C)

T = 310 °C

CATALIZADOR B
CATALIZADOR S

$\frac{V_{ads}}{g}$ (c.c./g)

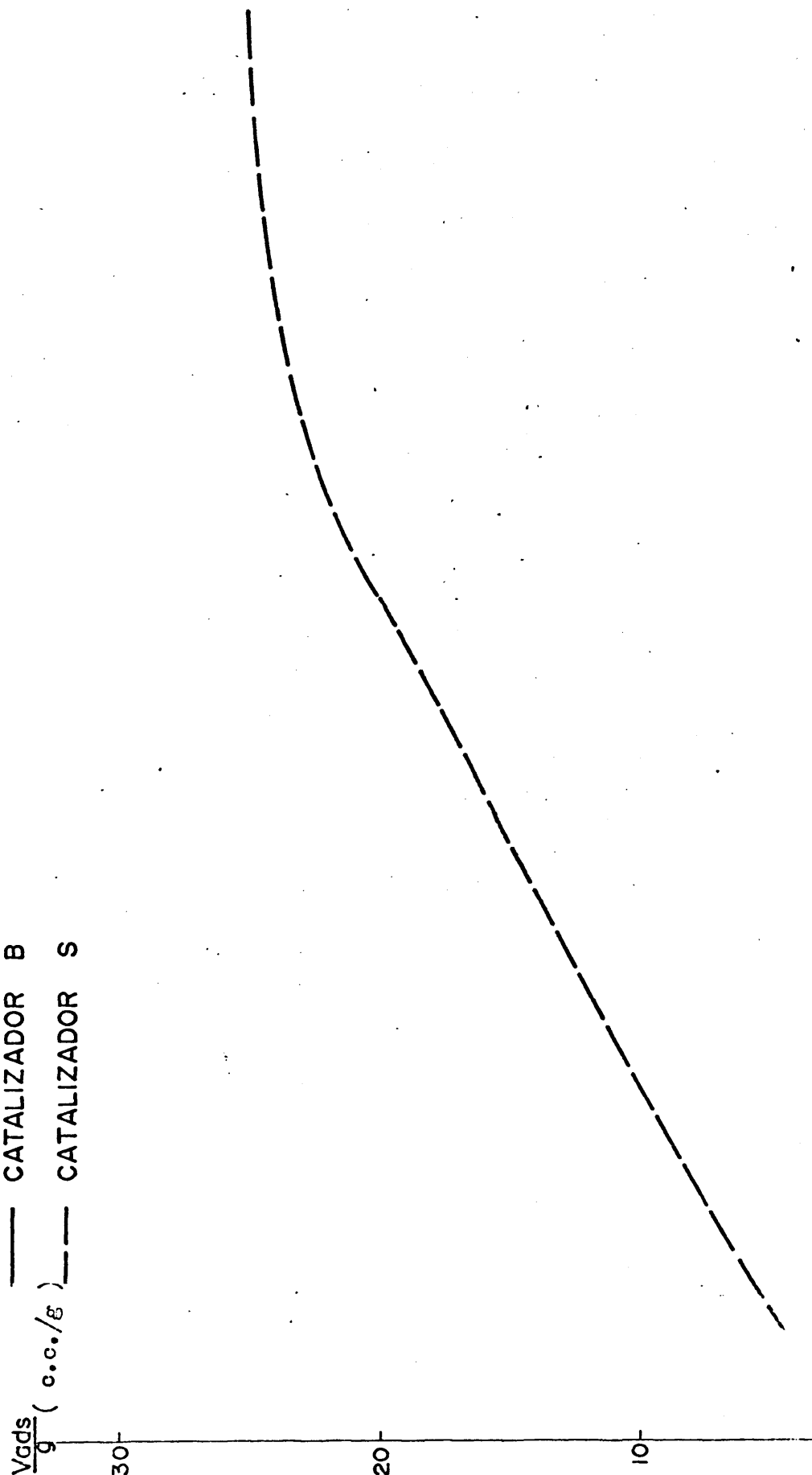


Fig. 27

Isotermas de adsorción de amoniaco (T=310°C)

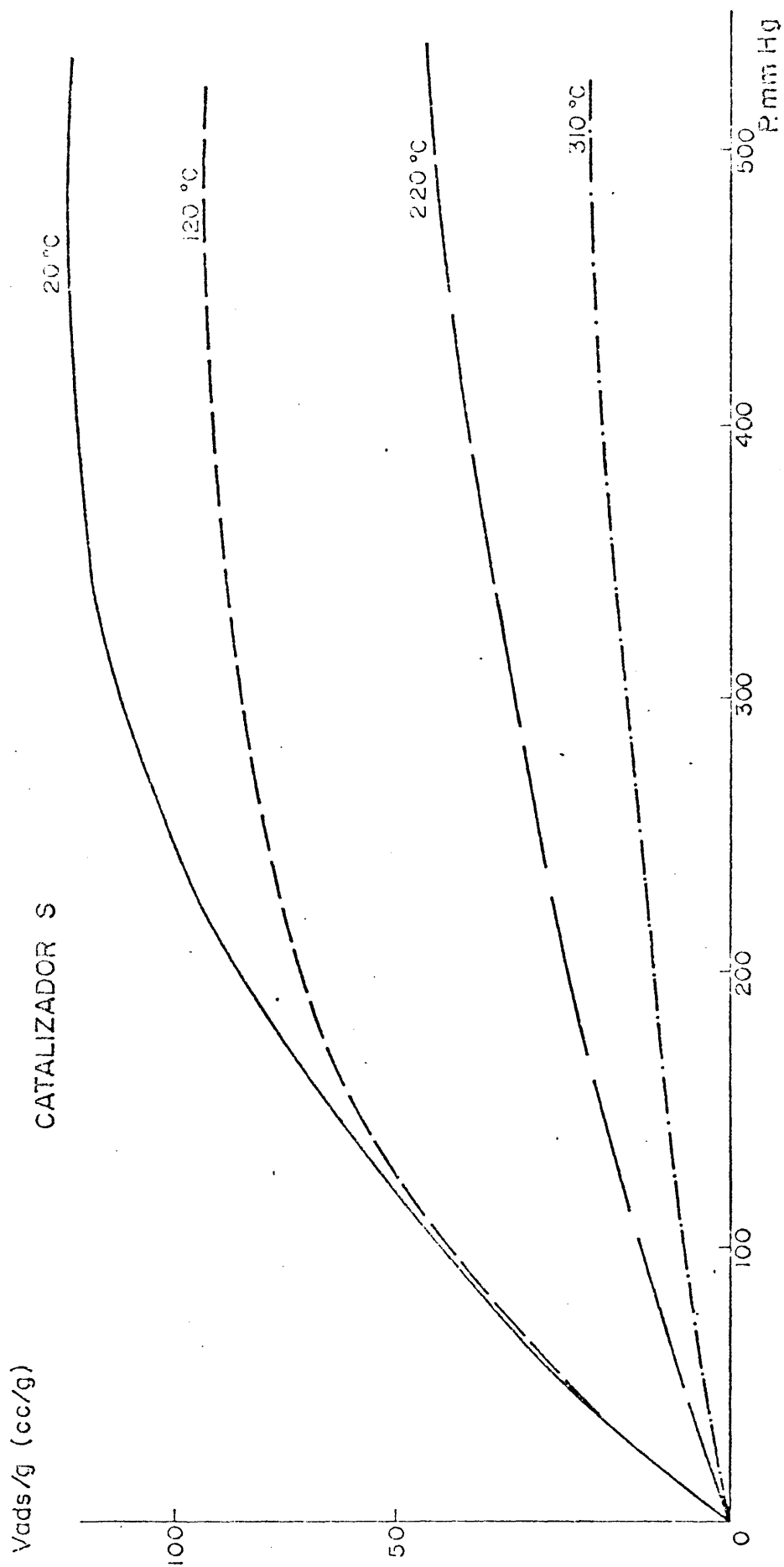


Fig. 23

Isotermas de adsorción de amoníaco (Catalizador S)

CATALIZADOR B

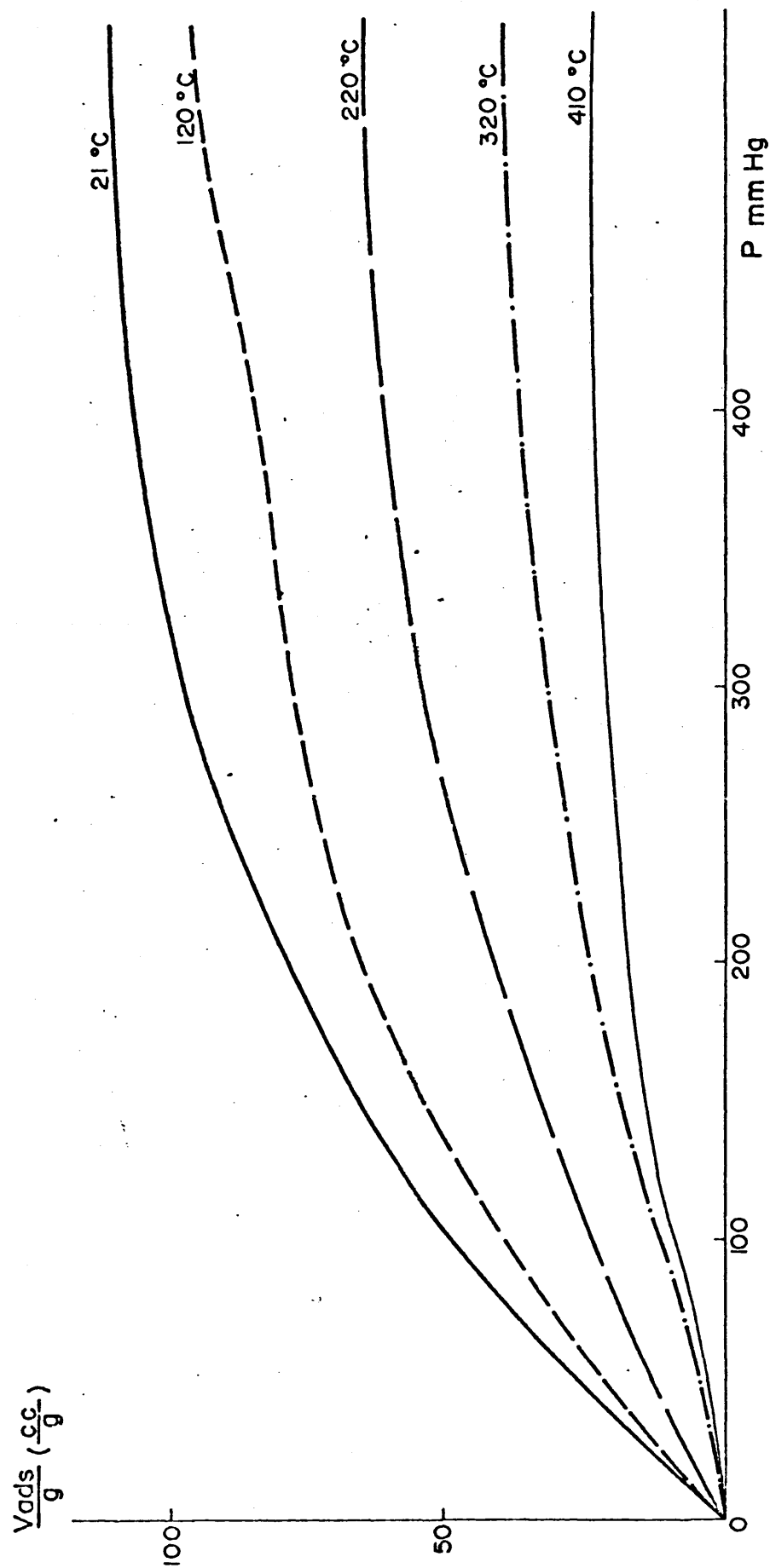


Fig. 29

Isotermas de adsorción de amoniaco. (Catalizador B)

Por estas razones, hemos elegido como temperatura de trabajo, para las determinaciones de acidez, 310°C.

En la Tabla XVII se muestran los valores de acidez en (neq/g), obtenidos a 500 mmHg (tomando como valor tipo), comparándose para ambos catalizadores, con los obtenidos frente a rojo neutro por el método Benesi, pudiendo apreciarse que los valores obtenidos con amoníaco son superiores a los obtenidos por valoración en medio no acuoso.

Tabla XVII

Valores de la acidez obtenidos utilizando NH_3 y n-butilamina (frente a rojo neutro), como bases valorantes

Catalizador	ACIDEZ (neq/g)	
	(*) amoníaco (310°C)	n-butilamina (rojo neutro)
B	1,7	0,83
S	1,1	0,42

(*) El error relativo de las medidas de quimisorción de amoníaco, calculado por nosotros es de un 7%

En la Tabla XVIII se muestra la variación del volumen adsorbido por gramo, con la temperatura, para ambos catalizadores a 500 mmHg de presión.

Tabla XVIII
Variación del volumen de amoniaco adsorbido por gramo, con la temperatura

Catalizador	Temperatura	V _{ads} /g (cm ³ /g) en C.N.
B	410°C	25
"	320°C	39
"	220°C	63
"	120°C	95
"	21°C	112
S	310°C	26
"	220°C	55
"	120°C	97
"	20°C	120

VI

DETERMINACION DE LAS CARACTERISTICAS QUE DEFINEN A UN PRODUCTO PETROLIFERO

VI.1.- DESTILACION ASTM (D-86-66) (*)

Se conoce como curva de destilación ASTM, una representación de la variación de la temperatura de destilación (en ordenadas), frente al tanto por ciento de volumen destilado (en abscisas). El método de destilación de las fracciones petrolíferas ha sido estandarizado por ASTM en su norma D-86-66, la cual ha servido para la realización de las curvas de destilación ASTM de los productos obtenidos en la craqueo catalítico de gas-oil tipo.

Método operatorio

Se introduce dentro de un matraz de destilación una cantidad determinada de producto petrolífero procediéndose a su destilación, adoptando todas las precauciones recesarias para evitar la inflamación de este. Se anotan cuidadosamente las lecturas del termómetro y los volúmenes de líquido condensado, procediéndose, posteriormente, a la representación de estos valores en un sistema coordinado (ver Fig. 30).

En la realización de este ensayo se han de tener presentes una serie de puntos notables de la destilación

(*) En la designación de los métodos de la "American Society for Testing and Materials" se utilizan dos números; el primero indica el número de designación del ensayo, y el segundo el año de su adopción o de su última revisión.

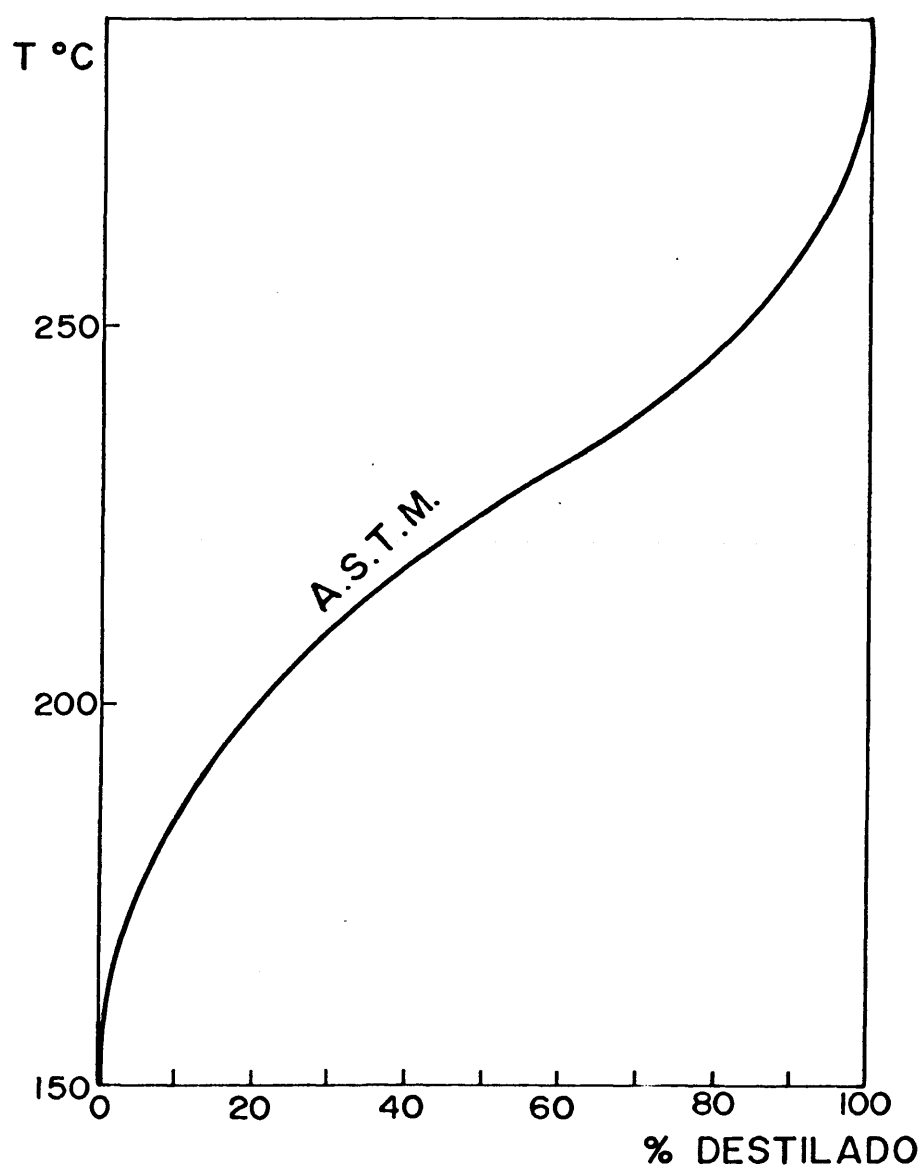


Fig. 30

Curva de destilación ASTM de un gas-oil de reciclo obtenido en el craqueo catalítico del C.O.I.

los principales de los cuales enumeramos a continuación:

a) Punto inicial de ebullición (Initial Boiling Point), denominado también punto 0%, es la lectura del termómetro que corresponde al momento en que la primera gota de líquido cae dentro del colector.

b) Punto final (End Point), es el máximo valor obtenido en las lecturas del termómetro. Generalmente coincide con la evaporación de las últimas gotas de líquido en el matraz de destilación.

c) Punto de descomposición (Decomposition Point), es la lectura del termómetro que coincide con los primeros indicios de descomposición térmica del líquido contenido en el matraz. La descomposición térmica de los productos petrolíferos se pone de manifiesto por la aparición de humos y oscilaciones rápidas en las lecturas del termómetro.

VI.2.- DENSIDAD Y PESO ESPECIFICO (D-1217-54)

Se define como densidad de un producto a la masa de una unidad de volumen de dicho producto a una temperatura determinada. En este método la unidad de masa utilizada es el gramo, y la unidad de volumen, el mililitro, y la temperatura utilizada son los 15,6°C.

Se define como peso específico relativo ("specific gravity" t_1/t_2), al cociente de dividir el peso de una muestra de volumen conocido de producto petrolífero a una temperatura t_1 , por el peso del mismo volumen de agua a una temperatura t_2 . Si la temperatura de referencia, t_2 , es 4,0°C, la densidad del agua es la unidad, y la "specific gravity" coincide en número con la densidad. En el campo de los productos petrolíferos, t_1 y t_2 , se toman iguales a 60°F (15,6°C), con lo que la specific gravity o peso específico se define como:

$$\text{sp.gr. } 60^\circ\text{G}/60^\circ\text{F} = \frac{\text{peso de un volumen de producto petrol. } 60^\circ\text{F}}{\text{peso del mismo volumen de agua dest. } 60^\circ\text{F}}$$

Método operatorio

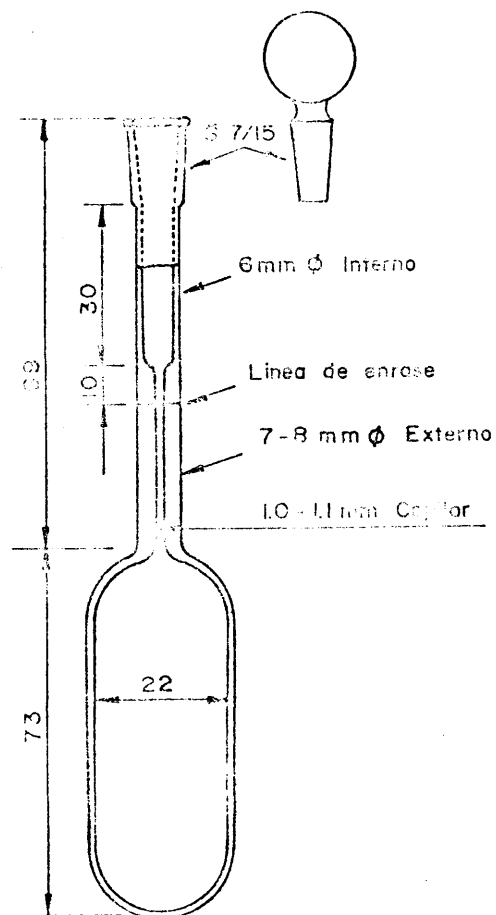
Para la realización del ensayo se introduce la muestra en un picnómetro previamente calibrado, análogo al de la Fig. 31, enrrasándose a la temperatura deseada y pesándolo posteriormente en una balanza de precisión. Los cál

culos necesarios para la determinación de la densidad γ de la sp.gr. 50°F/50°F se detallan a continuación, aplicados a la determinación de las mismas en un gas-oil de reciclado ob_o tenido por nosotros en los ensayos de craqueo.

a) Calibrado del picnómetro

La expresión que nos proporciona el volumen, en ml, del picnómetro a una temperatura t_1 indica a continuación:

$$V_{t_1} = \frac{P_2 - P_1}{\rho_{t_1}} \quad (VI.1)$$



PICNOMETRO TIPO-BINGHAM

donde V_{t_1} es el volumen, expresado en ml, a la temperatura t_1 (en nuestro caso $60^\circ\text{F}=15,6^\circ\text{C}$).

p_2 es el peso, expresado en gramos, del picnómetro^(*) lleno de agua, enrasado a la temperatura t_1 .

p_1 es el peso, expresado en gramos, del picnómetro vacío.

ρ_{t_1} es el peso específico del agua destilada a la temperatura $t_1=60^\circ\text{C}$; 0,99903 g/ml.

Sustituyendo en la fórmula (VI.1), los valores obtenidos por nosotros, $p_2=25,5440$ g. y $p_1=20,5353$ g, tenemos:

$$V_{t_1} = \frac{25,5440 - 20,5353}{0,99903} = 5,0102 \text{ ml}$$

b) Cálculo de la densidad

Una vez calibrado, se introduce la muestra en el picnómetro. El sistema se coloca en un baño termostatzado a $15,6^\circ\text{C}$ (60°F), esperando a que se alcance el equilibrio térmico, pasado el cual se procede a enrasar el volumen de líquido contenido en el picnómetro. A continuación se pesa el picnómetro en una balanza de precisión, obteniéndose un peso p_3 . Este valor se lleva a la fórmula (VI.2), que nos proporciona la densidad del producto petrolífero.

$$ds = \frac{p_3 - p_1}{p_2 - p_1} \quad (\text{VI.2})$$

Como ejemplo de los cálculos realizados, indicamos los llevados a cabo para determinar la densidad de un

(*) Todos los picnómetros utilizados por nosotros poseen una capacidad aproximada de 5 ml.

gas-oil de reciclo obtenido en el craqueo catalítico de gas-oil denominado I(*), a $500 \pm 10^\circ\text{C}$, utilizando el catalizador 67

$$\begin{aligned} p_3 &= 24,9045 \text{ g} \\ p_2 &= 25,5440 \text{ g} \\ p_1 &= 20,5353 \text{ g} \\ d_w &= 0,9999 \text{ g/ml} \end{aligned}$$

$$d_s = \frac{24,9045 - 20,5353}{25,5440 - 20,5353} \cdot 0,99993 = 0,871 \text{ g/ml}$$

c) Cálculo de la sp.gr. $60^\circ\text{F}/60^\circ\text{F}$

La sp.gr. $60^\circ\text{F}/60^\circ\text{F}$ se calcula dividiendo la densidad del producto obtenido por la densidad relativa del agua a la temperatura de $15,6^\circ\text{C}$ (0,99994).

En nuestro caso será:

$$\text{sp.gr. } \frac{60^\circ\text{F}}{60^\circ\text{F}} = \frac{0,8710}{0,99994} = 0,872$$

(*) Ver apartado IX.2 donde se definen las características de los productos petrolíferos sometidos a craqueo catalítico.

VI.3.- VISCOSIDAD CINEPATICA (D-515-66)

Todo fluido real que se desplace a través de una conducción, sufre, aparte de las resistencias debidas al rozamiento del fluido con las paredes de la conducción, otra fuerza que se opone a su movimiento, originada por el rozamiento interparticular. Esta fuerza puede expresarse por la ecuación (VI.3):

$$F = \eta \frac{A \cdot v}{L} \quad (\text{VI.3})$$

donde F = fuerza necesaria para desplazar una capa de fluido de espesor L (sin considerar el rozamiento con las paredes de la conducción.

A = área de la superficie líquida sobre la que se aplica la fuerza.

L = espesor de fluido que sufre la deformación.

v = velocidad media con que se desplazan las capas laminares de fluido.

La constante de proporcionalidad, η , se denomina coeficiente de viscosidad o simplemente viscosidad absoluta dinámica. Viene expresada en poises (1 poise = 1 dina.seg/cm²). Si se divide la viscosidad absoluta por el peso específico, se obtiene la viscosidad cinemática. Esta magnitud viene expresada en stokes (1 stoke = 1 poise/g/cm³); si bien esta unidad es demasiado grande, por lo que se utiliza ordinariamente el centi Stoke.

Método operatorio

Para la realización de los ensayos de viscosidad cinrática se ha utilizado un viscosímetro análogo al que se indica en la Fig. 32.

Primeramente se calibra el viscosímetro mediante un líquido de viscosidad conocida, en nuestro caso agua des_{tilada}, a la temperatura deseada; en nuestros ensayos la temperatura utilizada es la establecida para los ensayos de productos petrolíferos, 100°F (37,5°C). Para realizar la determinación se introduce por la rama de la izquierda agua hasta que el líquido llene casi completamente la bola, A. Seguidamente se hace vacío, mediante una pera de agua, por la rama de la derecha, manteniendo cerrada la rama central. Debido a la depresión que se establece, el líquido sube por la rama de la derecha, deteniéndose la succión, cuando el líquido ha sobrepasado el engrase de la bola B. Se quita la pera y se destapa la rama central, con lo que el líquido comienza a descender. Se mide el tiempo transcurrido (en segundos), desde que el menisco pasa por el engrase E, hasta que pasa por el F, y se aplica la fórmula (VI.4):

$$\mu = C \cdot t \quad (VI.4)$$

donde μ = viscosidad en centiestokes, a la temperatura del ensayo

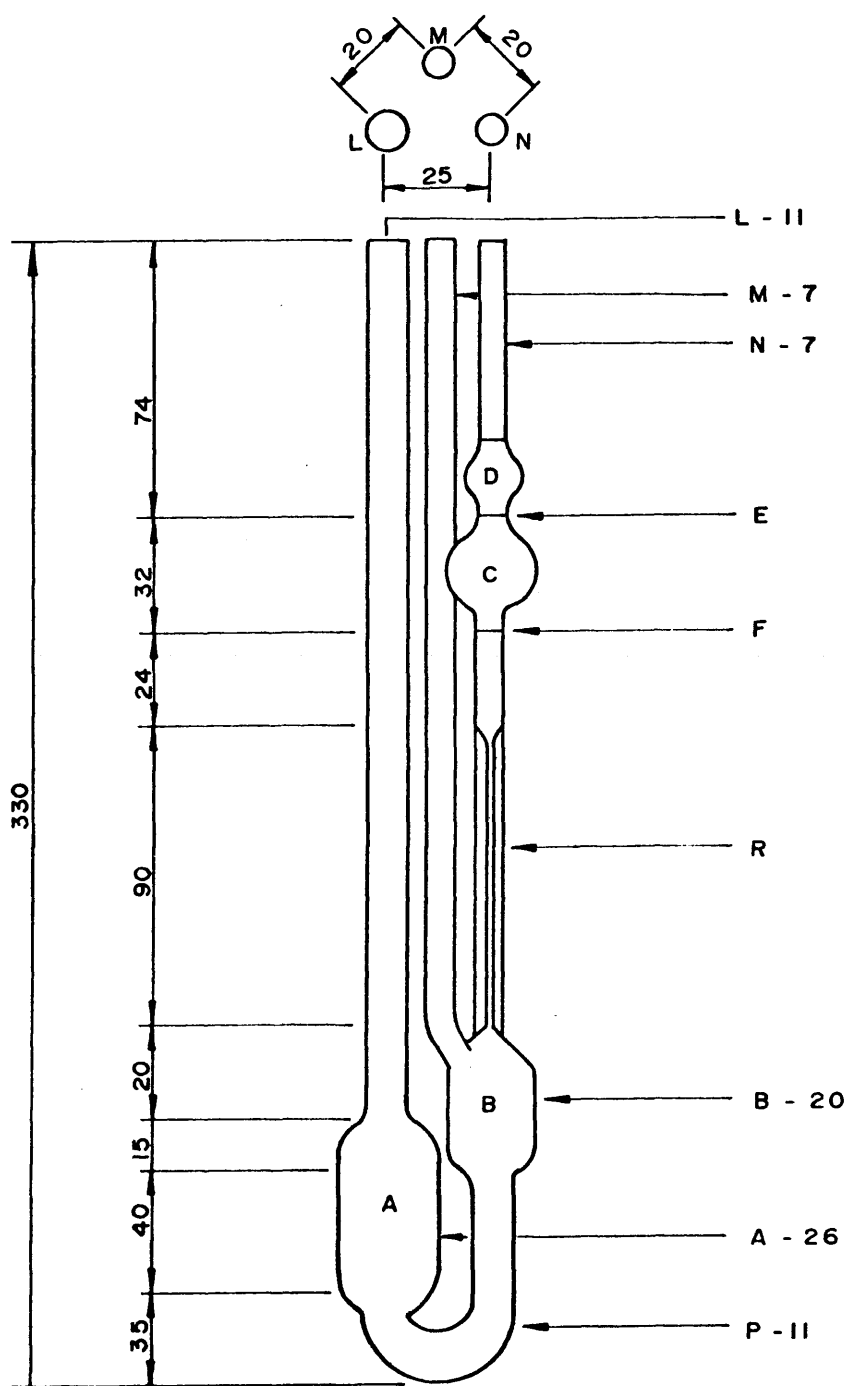
t = tiempo en segundos

C = constante del viscosímetro, a la temperatura del ensayo.

En nuestro caso, los valores utilizados fueron:

$$\mu = 0,689 \text{ cst}$$

$$t = 30,6 \text{ seg}$$



Nota - Todas las dimensiones están en mm.

VISCOSIMETRO PARA LIQUIDOS TRANSPARENTES

Fig. 32

y sustituyendo en la expresión (VI.4):

$$0,689 \text{ cst} = C.30,6 \text{ seg}$$

$$C = 0,0225 \text{ cst/seg}$$

Los ensayos de viscosidad se realizan de forma análoga a la descrita para el caso del agua. La diferencia estriba en que ahora se conoce C, y determinado el tiempo, t, se puede determinar la viscosidad cinemática. Seguidamente se indican los cálculos realizados para la determinación de la viscosidad del gas-oil de recicló, cuya densidad se determinó en el apartado VI.3.

$$t_1 = 82 \text{ seg}$$

$$t_2 = 84 \text{ seg} \quad t_{\text{medio}} = 83 \text{ seg}$$

$$t_3 = 83 \text{ seg}$$

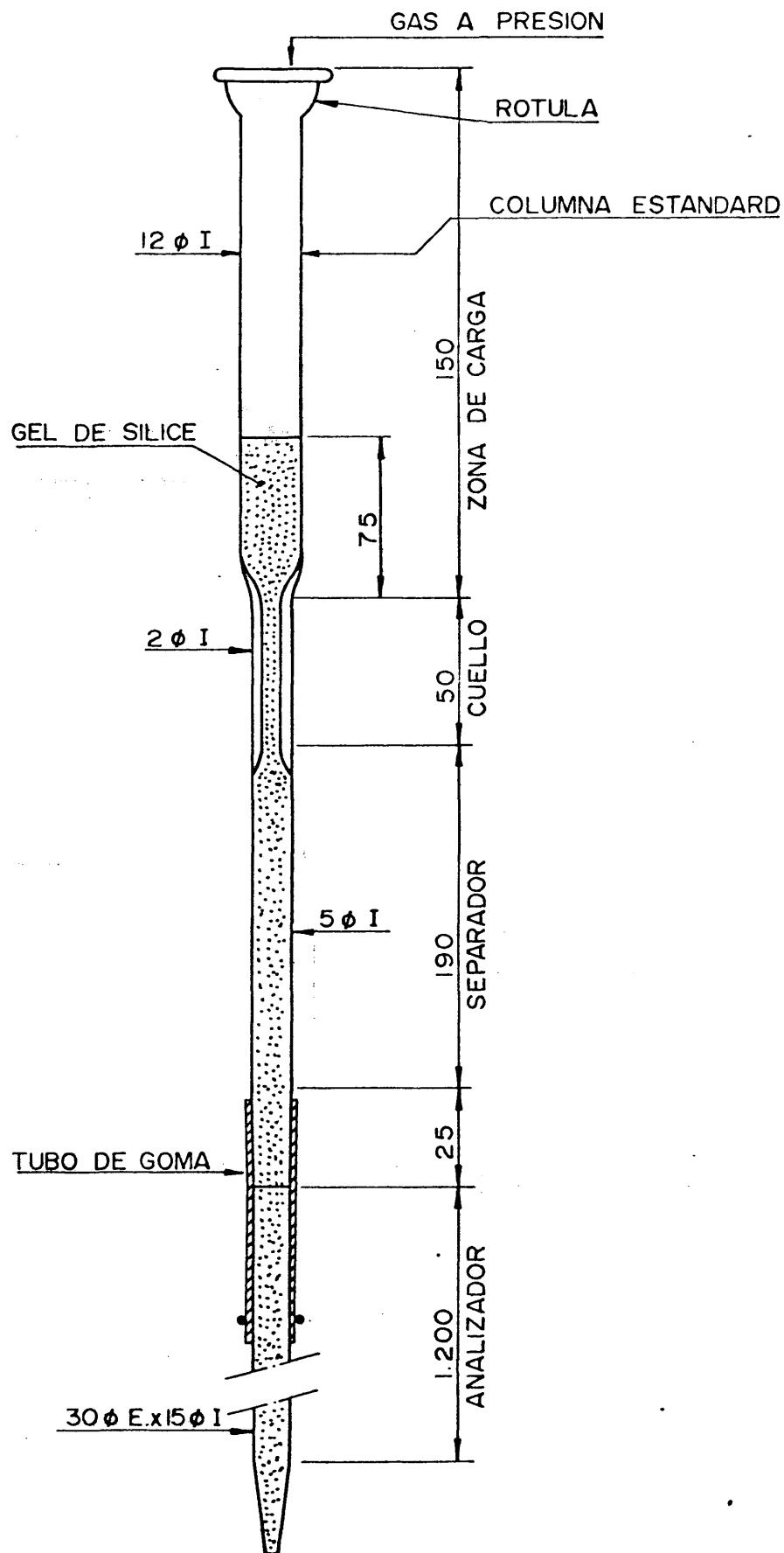
$$\mu = 0,0225 \text{ cst/seg} . 83 \text{ seg} = 1,86 \text{ cst}$$

VI.4.- ANALISIS F.I.A. (*), (D-1319-66T)

Este método proporciona una gran información sobre la composición hidrocarbonada de los productos petrolíferos. En este ensayo se determina el tanto por ciento de olefinas, aromáticos e hidrocarburos saturados contenidos en una muestra. Si en la misma existen olefinas unidas a núcleos aromáticos o compuestos con azufre, oxígeno o nitrógeno, es tos se detectan en el tanto por ciento correspondiente a los hidrocarburos aromáticos.

Para la realización del ensayo hemos utilizado la columna standard ASTI', que se muestra en la Fig. 33. La columna de cromatografía, consta de un tubo capilar de diámetro constante y uniforme que constituye el analizador. Este se une a la parte superior de la columna mediante un tubo de goma, de aproximadamente 3 cm de largo, teniéndose especial cuidado para que las dos secciones de vidrio permanezcan en contacto. La parte superior de la columna se compone de tres zonas ampliamente diferenciadas: separador propiamente dicho, cuello y zona de carga. La zona de carga posee un rótula de vidrio mediante la que se puede unir a una instalación de gas-nitrógeno-a presión.

(*) Estas siglas corresponden a las iniciales de Fluorescent Indicator Adsorption



COLUMNA FIA

Fig. 33

Columna de cromatografía para análisis F.I.A.

Método operatorio

Se coloca la columna de cromatografía, suspendida mediante una pinza, situada justamente debajo de la rótula semiesférica de la misma y se comienzan a añadir, por la parte superior de la columna, pequeñas porciones de gel de sílice, perfectamente seca, y de un tamaño de partícula entre 100 y 200 mallas (*). Después de cada adición, mediante vibraciones continuadas, se agita la columna a fin de que la red de sílice se deposite de forma homogénea y uniforme (se recomienda que las adiciones de gel de sílice no representen más que un aumento de tres a cinco milímetros de la capa de red por cada adición). Se continúa la adición de gel de sílice hasta llenar aproximadamente, la mitad del separador. A continuación se añade la cantidad de indicador F.I.A. (consta de gel de sílice que lleva embebido un indicador fluorescente) (**), necesaria para llenar de tres a cinco milímetros de altura del separador. Se continúa adicionando la gel de sílice hasta que ocupa unos 75 mm de la zona de carga. Seguidamente se pasa un paño por la parte exterior de la columna con lo que se elimina la electricidad estática producida durante la adición de la sílice, favoreciendo su empaquetamiento. Se adicionan, mediante una jeringa hipodérmica $0,75 \pm 0,03$ ml de muestra, en una zona situada treinta milímetros por debajo de la superficie libre de la gel de sílice, en la zona de carga. Se llena esta zona con alcohol isopropílico de alta pureza (>99%) hasta la rótula, uniéndose la columna a la instalación de gas a presión.

Se aplica al sistema una presión variable (entre 4 y 10 psig)(***), al objeto de producir la elución de la

(*) Kieselgel 60-Merck

(**) Kieselgel fein mit Fluoreszenzindikator zur F.I.A.-Analyse.-Merck

(***) 1 psig es la presión que ejerce una libra fuerza sobre una pulgada cuadrada (1 atm = 14,6 psig)

muestra. En nuestro caso se ha operado a presión atmosférica, con lo que si bien se aumenta el tiempo de desarrollo del cromatograma, las condiciones son idénticas para todas las muestras.

A medida que el alcohol isopropílico desciende a lo largo de la columna (una vez puesto en contacto con la muestra), se observan tres zonas coloreadas, perfectamente diferenciadas, al iluminar la columna con luz ultravioleta. La zona superior, de color azul corresponde a los aromáticos; la intermedia de color amarillo, a las olefinas; y la tercera, incolora, y que abarca hasta el frente del disolvente, corresponde a las parafinas y cicloparafinas. En la parte superior de la zona de los aromáticos se apreciaba un aro de color rojo (más o menos parduzco), constituido por impurezas provenientes de productos de craqueo, o sustancias pesadas que siempre acompañan a las muestras.

Análisis

Una vez que el aro rojizo que marca el final de la zona aromática ha avanzado 350 mm dentro del analizador se realiza una serie de medidas, iluminando con luz ultravioleta la columna y marcando cuidadosamente con un rotulador los límites de cada zona.

Para la zona incolora (no fluorescente), o zona saturada se marca el frente del disolvente y el punto donde el color amarillo fluorescente comienza a ser de intensidad apreciable.

La zona de olefinas, abarca desde el límite superior de la anterior hasta donde el azul fluorescente comienza a aparecer.

La zona aromática abarca desde la lectura anterior, donde el azul fluorescente comienza a aparecer, hasta la parte superior del aro rojo. La parte superior de dicho aro se puede apreciar nítidamente en fracciones no coloreadas; por el contrario, fracciones provenientes del craqueo catalítico poseen impurezas que hacen que el aro adonde un color marrón y que la longitud de este varíe. En todos los casos este aro se ha de contar como parte de la zona aromática, exento cuando no se aprecie coloración azul, en cuyo caso el anillo pardo deberá considerarse como componente de la zona de olefinas.

Cuando la muestra ha avanzado otros 50 mm, se realiza otra serie de lecturas, considerándose el valor medio de ambas.

Si designamos como L_a , la longitud de la zona de hidrocarburos aromáticos, expresada en mm; L_o la longitud de la zona olefínica; L_s la longitud de la zona saturada; y L a la suma de las tres, tenemos que el tanto por ciento de cada tipo de hidrocarburos viene expresado por las siguientes expresiones:

$$\% \text{ en volumen de aromáticos} \dots\dots\dots \frac{L_a}{L} \times 100$$

$$\% \text{ en volumen de olefinas} \dots\dots\dots \frac{L_o}{L} \times 100$$

$$\% \text{ en volumen de hidrocarburos saturados} \dots\dots\dots \frac{L_s}{L} \times 100$$

Todos estos valores poseen una reproducibilidad de un 3%, y un error relativo del 2%.

Como ejemplo de los cálculos realizados, se indican a continuación los efectuados para el gas-oil de reciclo, cuyos ensayos venimos detallando en este apartado.

L_a medio = 42,5 mm

L_o medio = 18,0 mm L = 240,5 mm

L_s medio = 180,0 mm

% en volumen de aromáticos	17,6
% en volumen de olefinas	7,4
% en volumen de hidrocarburos saturados	75,0

VI.5.- PUNTO DE ANILINA (D-611-64)

Se define como punto de anilina, la mínima temperatura a la que una mezcla formada por volúmenes iguales de anilina y producto petrolífero coexisten formando una sola fase. Este ensayo nos proporciona información sobre el contenido en aromáticos de un producto petrolífero, pues cuanto más aromático sea, más fácilmente sería miscible con la anilina, y poseerá un punto de anilina más bajo.

El aparato utilizado en nuestro caso, análogo en sus aspectos fundamentales al recomendado por las normas ASTM, consiste en un recipiente de vidrio provisto de un termómetro esmerilado que ajusta perfectamente, y de un calentador (con velocidad de calefacción constante), provisto de un pequeño agitador magnético, al objeto de mantener en todo momento la mezcla en estado de homogenización total.

La anilina utilizada en nuestras determinaciones fue de alta pureza, destilada y desecada sobre hidróxido potásico antes de cada determinación.

Método operatorio

Se introducen volúmenes iguales de anilina y producto petrolífero, perfectamente medidos, en el matraz, cerrándose este con un termómetro que encaja perfectamente.

A continuación se comienza la calefacción de la mezcla, a velocidad constante, agitando mecánicamente la muestra. El líquido, turbio al principio debido a la mezcla de las dos fases se va aclarando paulatinamente hasta llegar un momento en que se vuelve transparente, por haberse formado una sola fase. La temperatura a que ocurre esto es el punto de anilina.

VI.6.- TEMPERATURAS DE EBULLICION MEDIAS

Es de sobra conocido que la temperatura de ebulli
ción de un líquido puro es constante para una presión determinada y que constituye una característica propia de cada líquido. Si destilamos una mezcla de varios componentes, como sucede en las destilaciones de los productos petrolíferos, se produce el hecho de que la temperatura de destilación va variando continuamente, aumentando a medida que avan
za la destilación. La representación de esta variación de la temperatura de ebullición con el tanto por ciento de pro
ducto destilado constituye la denominada curva de destilación (curvas ASTM o TBP en el caso de productos petrolíferos), como vimos en el apartado VI.1.

Ahora bien, para el cálculo de columnas de destilación, y de diversas propiedades químico-físicas de las mezclas, resulta de sumo interés el equiparar la mezcla que se somete a destilación, a un compuesto ficticio cuya temperatura de ebullición fuera una media de las temperaturas de ebullición de la mezcla.

Debido a este interés, los químicos trataron de encontrar métodos de cálculo que les proporcionara una tem
peratura media que representara lo mejor posible a la mezcla. Fruto de estos estudios ha sido una serie de temperaturas medias, de las cuales indicamos seguidamente las de mayor interés, para el cálculo de las propiedades de los productos petrolíferos.

VOLUMETRIC AVERAGE BOILING POINT (V.A.B.P.) o Temperatura media volumétrica. Se calcula mediante la expresión:

$$V.A.B.P. = \sum_{i=1}^N x_{v_i} t_{b_i}$$

x_{v_i} = fracción en volumen del componente i

t_{b_i} = temperatura de ebullición del componente i

MOLAR AVERAGE BOILING POINT (M.A.B.P.) o Temperatura media molar. Se calcula mediante la expresión:

$$M.A.B.P. = \sum_{i=1}^N x_{m_i} t_{b_i}$$

x_{m_i} = fracción molar del componente i

t_{b_i} = temperatura de ebullición del componente i

WEIGHT AVERAGE BOILING POINT (W.A.B.P.) o Temperatura media en peso. Se calcula mediante la fórmula:

$$W.A.B.P. = \sum_{i=1}^N x_{p_i} t_{b_i}$$

x_{p_i} = fracción en peso del componente i

t_{b_i} = temperatura de ebullición del componente i

CUBIC AVERAGE BOILING POINT (C.A.B.P.) o Temperatura media cúbica. Se calcula mediante la expresión:

$$C.A.B.P. = \left(\sum_{i=1}^N x_{v_i} (T_{b_i})^{1/3} \right)^3$$

x_{vi} = fracción en volumen del componente i

T_{bi} = temperatura de ebullición del componente i (en grados Rankine).

MEAN AVERAGE BOILING POINT (Me.A.B.P.) o Temperatura media ponderada. Se calcula aplicando la expresión:

$$\text{Me.A.B.P.} = \frac{\text{M.A.B.P.} + \text{C.A.B.P.}}{2}$$

donde M.A.B.P. y C.A.B.P. van expresados en grados Rankine o Fahrenheit.

Todas estas fórmulas carecen de aplicación práctica cuando nos encontramos con una fracción petrolífera, de la cual no se conocen inequívocamente todos sus componentes. Por esta razón se ha buscado relaciones empíricas que nos permitan deducir, a partir de las curvas de destilación T.B.P. o A.S.T.M., el V.A.B.P. y a partir de este los demás valores de las temperaturas medias de la fracción petrolífera.

El V.A.B.P. se calcula fácilmente a partir de la curva de destilación ASTM utilizando la expresión (VI.5)

$$\text{V.A.B.P.} = \frac{t_{20\%} + t_{50\%} + t_{80\%}}{3} \quad (\text{VI.5})$$

donde $t_{20\%}$ = temperatura ASTM, a la que destila el 20%

$t_{50\%}$ = temperatura ASTM, a la que destila el 50%

$t_{80\%}$ = temperatura ASTM, a la que destila el 80%

En la Fig. 34, se muestran las gráficas obtenidas empíricamente (*) que nos relacionan el V.A.B.P. con el

(*) Petroleum Processing Handbook.on.cot

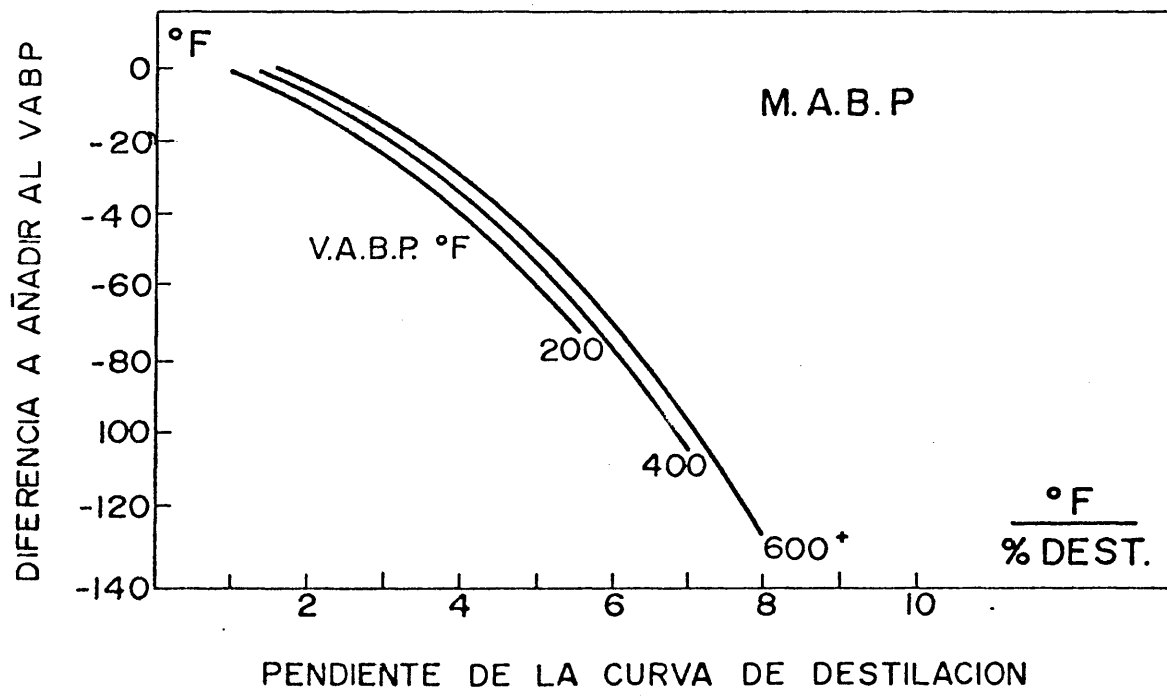
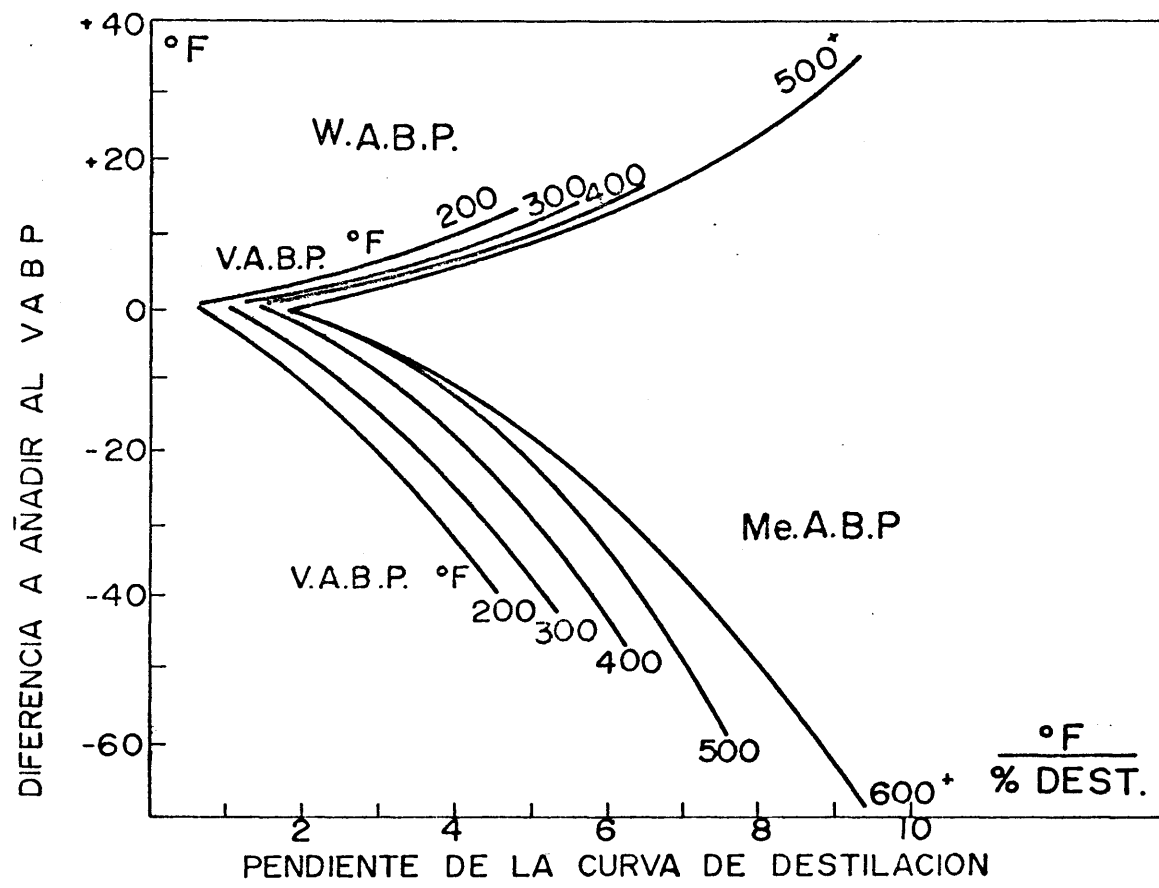


Fig. 34

Temperaturas de ebullición medias de fracciones petrolíferas

W.A.B.P., el H.A.B.P. y el Me.A.B.P.

Como pendiente de la curva de destilación debe de tomarse:

$$\text{pendiente de la curva ASTM} = \frac{t_{70\%} - t_{10\%}}{60} \quad (\text{VI.6})$$

Seguidamente se indican los cálculos realizados para la determinación de las temperaturas medias de las fracciones obtenidas por nosotros en el craqueo catalítico, particularizando para el caso especial del gas-oil de reciclo, cuyas propiedades venimos analizando.

De la Fig. 30, en la cual se representa la curva de destilación ASTM del gas-oil de reciclo, podemos obtener las siguientes temperaturas que se indican en la Tabla XIX.

Tabla XIX
Temperaturas notables de la curva ASTM del gas-oil de reciclo

($T_{\text{reacción}} = 500 \pm 10^\circ\text{C}$; Catalizador A7; $\frac{g_{\text{cat}}}{g_{\text{alum}}} = 0,298$)

$t_{10\%}$	186°C	393°F
$t_{20\%}$	199°C	415°F
$t_{50\%}$	225°C	462°F
$t_{70\%}$	239°C	487°F
$t_{80\%}$	245°C	493°F

Las temperaturas expresadas en grados centígrados han de ser transformadas a la escala Fahrenheit, utilizando

la fórmula de conversión

$$\frac{^{\circ}\text{F}-32}{180} = \frac{^{\circ}\text{C}}{100}$$

obteniéndose los valores de la segunda columna. A partir de estos datos, aplicando la ecuación (VI.5), podemos obtener la temperatura media volumétrica, V.A.B.P.

$$\text{V.A.B.P.} = \frac{t_{20\%} + t_{50\%} + t_{80\%}}{3} = 444^{\circ}\text{F} \Leftrightarrow 229^{\circ}\text{C}$$

utilizando la ecuación (VI.6), podemos obtener la pendiente de la curva de destilación ASTM

$$\text{pendiente de la curva ASTM} = \frac{t_{70\%} - t_{10\%}}{60} = \frac{493 - 393}{60} = 1,77^{\circ}\text{F}/\%_{\text{dest}}$$

Con este valor se va a la Fig. 34, entrando por el eje de abscisas se sube paralelamente al eje OY hasta cortar a la curva que corresponde a 400°F, que es el valor más aproximado al nuestro. Seguidamente nos desplazamos, desde el punto de corte, paralelamente al eje OX hasta cortar al eje OY, obteniéndose así las diferencias que se han de restar o sumar al valor del V.A.B.P. para calcular las demás temperaturas medias. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla XX.

Tabla XX

Temperaturas medias de ebullición de un gas-oil de recicló
($T_{\text{reac.}} = 500 \pm 10^{\circ}\text{C}$; Cat. A7 ; $g_{\text{cat}}/g_{\text{alim}} = 0,248$)

<u>$t_{50\%}$ ASTM</u>	<u>V.A.B.P.</u>	<u>H.A.B.P.</u>	<u>M.A.B.P.</u>	<u>Me.A.B.P.</u>
225°C	229°C	228°C	227°C	227°C

VI.7.- DENSIDAD API

Si bien la densidad y el peso específico (specific gravity 60°F/60°F) son magnitudes ampliamente utilizadas, en el campo del refinado del petróleo se prefiere utilizar, generalmente, la llamada DENSIDAD API. Su nombre proviene del "American Petroleum Institute", que fue su introductor en el mundo del petróleo, en 1921. Por definición, la densidad API viene dada por la expresión:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{sp.gr. } 60^{\circ}\text{F}/60^{\circ}\text{F}} - 131,5 \quad (\text{VI.7})$$

muy semejante a la utilizada para la determinación de los grados Baumé. La densidad API (grados API), puede ser medida directamente mediante un hidrómetro calibrado en grados API, el cual se introduce en el líquido cuya densidad se quería medir. La densidad del líquido expresada en grados API coincide con la raya del hidrómetro correspondiente al nivel del líquido. Es obvio que la densidad API de un producto es tanto mayor cuanto menor es su densidad absoluta, pues el hidrómetro se sumerge más en el líquido en este caso. En la actualidad existen tablas que permiten la conversión de los grados API en sp.gr. 60°F/60°F y viceversa sin necesidad de utilizar la ecuación (VI.7).

Seguidamente se indica el cálculo realizado a partir de la ecuación (VI.7), para determinar la densidad API del gas-oil de reciclado que nos está sirviendo como ejemplo de cálculo:

sp.gr.60°F/60°F = 0,872 (calculada en el apartado VI.2 de esta memoria).

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{0,872} - 131,5 = 30,8$$

VI.8.- FACTOR DE CARACTERIZACION o K_{UOP}

Solamente los hidrocarburos de menor peso molecular contenidos en un crudo pueden ser separados y analizado su estructura por métodos convencionales. Debido al elevado número de isómeros de cada hidrocarburo, tanto mayor cuanto mayor es el número de carbonos, la separación de cada componente de una fracción petrolífera se hace prácticamente imposible cuando se supera la magnitud molecular correspondiente a C_6 . No obstante, la necesidad de caracterizar, desde el punto de vista químico, cada fracción petrolífera es un problema de sumo interés tanto a escala industrial como de laboratorio. Por esta causa existe una gran variedad de métodos que proporcionan al químico una idea sobre la naturaleza hidrocarbonada de una fracción petrolífera. De entre todos ellos el que reviste mayor importancia es el factor de caracterización o $K_{UOP}(66)$, definido por la expresión (VI.8):

$$K_{UOP} = \frac{\sqrt[3]{T_b}}{sp.gr.60^{\circ}F/60^{\circ}F} \quad (VI.8)$$

donde T_b es el Me.A.B.P. expresado en grados Rankine (grados Fahrenheit+460).

El factor de caracterización, sumamente fácil de calcular nos indica, según su valor la preponderancia de uno u otro tipo de hidrocarburo en la mezcla hidrocarbonada que constituye la fracción petrolífera. En efecto, cada tipo de hidrocarburo posee un valor característico del K_{UOP} ,

como se indica a continuación:

Parafinas normales e isoparafinas	$K_{UOP} = 13$
Hidrocarburos mixtos en los que el ciclo y la cadena unida a él poseen igual número de carbonos (n-hexilciclohexano)	$K_{UOP} = 12$
Hidrocarburos nafténicos (cicloparafinas)	$K_{UOP} = 11$
Hidrocarburos aromáticos	$K_{UOP} = 10$

Sustituyendo en la ecuación (VI.8), los valores obtenidos anteriormente para el gas-oil de recicló, en el que estamos centrando nuestra atención, se tiene:

$$Me.A.B.P. = 227^{\circ}C = 465^{\circ}F = 925^{\circ}R$$

$$sp.gr.60^{\circ}F/60^{\circ}F = 0,872$$

$$K_{UOP} = \frac{\sqrt[3]{925}}{0,872} = 11,1$$

Para evitar la aplicación de la fórmula (VI.8), existen gráficas que en función de Me.A.B.P. y la densidad API proporcionan el K_{UOP} . La utilizada en nuestro caso se muestra en la Fig. 35 (*). Su forma práctica de aplicación se indica seguidamente: se entra en la gráfica por el eje OX a la altura del Me.A.B.P. (465°F), y se asciende paralelamente al eje OY hasta cortar a la curva correspondiente a la densidad API de nuestro producto (30,8). Desde el punto de corte, nos desplazamos paralelamente al eje OX hasta cortar el eje OY en el que se lee el K_{UOP} , 11,2. Como puede apreciarse la coincidencia entre ambos valores: el calculado y el determinado gráficamente, es excelente.

(*) Petroleum Processing Handbook.-op.cit.

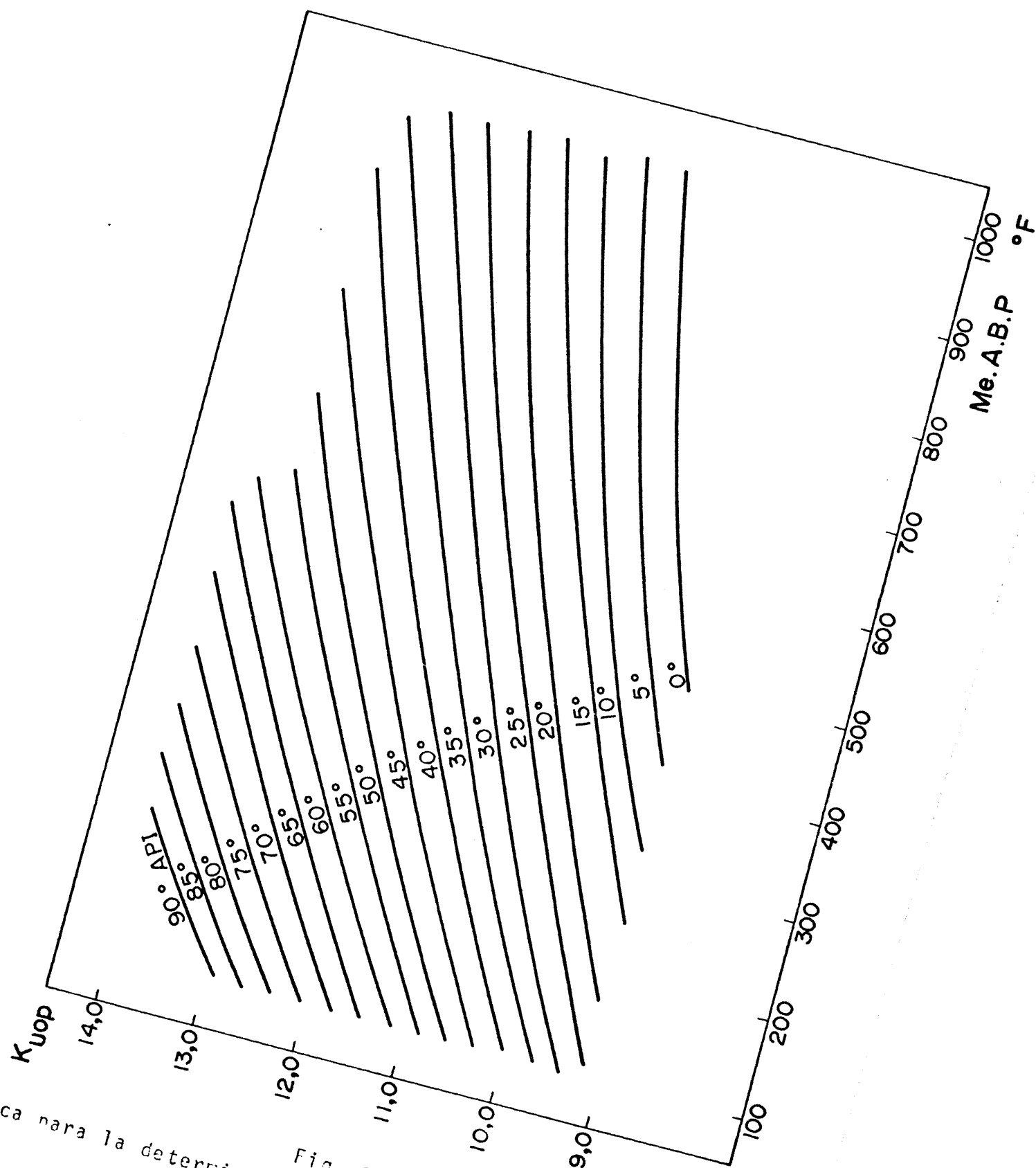


Fig. 35
Gráfica para la determinación del factor de caracterización

VI.9.- INDICE DE OCTANO

La calidad antidetonante de una gasolina se expresa normalmente en función del índice de octano (I.O). En los diferentes procedimientos utilizados para determinar dicha característica se compara el combustible con mezclas de dos hidrocarburos puros: heptano normal e isooctano (2,2,4-trimetilpentano). El heptano normal presenta una resistencia a la detonación (ruido asociado a la autoignición de una fracción de la mezcla aire-gasolina por delante del frente de la llama), muy baja, asignándole el cero de la escala. El isooctano, por el contrario, presenta una resistencia elevada, asignándole el valor 100 de la escala. Durante el ensayo se busca la mezcla exacta de ambos componentes que detone en las mismas condiciones que la gasolina ensayada, asignándose un índice de octano a esta, que coincide con el porcentaje de isooctano de dicha mezcla.

Determinación del índice de octano.

Los dos procedimientos más utilizados en la determinación del I.O. son: el método Research (F-1), y el método Motor (F-2), normalizados por ASTM (D-908 y D-357 respectivamente). Ambos se llevan a cabo en motores en los que se puede variar a voluntad la relación de compresión ((cilindrada+volumen muerto del cilindro)/volumen muerto del cilindro), con arreglo a la zona del índice de octano del combustible a ensayar.

El motor en el que se realiza la experiencia va provisto de un "pick-up", sensible a la presión, montado en la cabeza del cilindro y en contacto directo con la cámara de combustión. Este "pick-up" va unido a un registro, en cuya escala se puede leer la intensidad de la detonación. El motor va, a su vez, equipado con un sistema de carburadores múltiples que permite un rápido cambio entre combustible a ensayar y las mezclas de referencia.

Variando la relación de compresión del motor (con ayuda de una manivela que hace aumentar o disminuir la cámara de combustión) se logra que la intensidad de la detonación de la gasolina quede dentro de la escala del registrador. A continuación, mediante ensayo de diferentes mezclas de combustión de referencia que no difieren en más de dos unidades de I.O., y por interpolación, se obtiene la mezcla que produce exactamente la misma intensidad de detonación que la gasolina a ensayar. El porcentaje de isooctano de la mezcla representa el I.O. del combustible.

En esta Memoria se ha utilizado el método Research cuyas características principales se resumen a continuación.

Velocidad 600 r.p.m.
Avance al encendido 13° BTDC
Temperatura de la mezcla ... 125°F
Temperatura del aire de la
salida 212°F

Este método constituye un excelente procedimiento para determinar la calidad antidetonante de la gasolina cuando los vehículos operan en condiciones poco severas, asociadas a bajas velocidades del rotor.

Por lo que respecta a la constitución química de

las nasolinas, en relación con el I.O., cabe decir que las parafinas normales poseen muy bajos valores de este, mientras que los hidrocarburos aromáticos y las olefinas poseen elevados valores del mismo.

VI.10.- INDICE DIESSEL

La facilidad de ignición de los combustibles utilizados en motores Diessel se expresa en términos del llamado índice de cetano. Este se basa en una escala análoga a la del índice de octano anteriormente visto. El número cien corresponde al cetano (hexadecano) y el cero al α -metilnaftaleno.

Una aproximación al índice de cetano, y que le sustituye muchas veces, la constituye el denominado índice Diessel (I.D.). Este se define como el producto del punto de anilina, en grados Fahrenheit, por la densidad API y dividido por cien.

$$I.D. = \frac{\text{punto de anilina}(^{\circ}\text{F}).^{\circ}\text{API}(60^{\circ}\text{F})}{100}$$

El I.D., igual que el índice de cetano, aumenta a medida que lo hace el contenido en parafinas y disminuye el porcentaje de aromáticos en la mezcla.

Como ejemplo de determinación del I.D., expresamos a continuación los cálculos realizados para caracterizar el I.D., del gas-oil que venimos estudiando:

$$\text{Punto de anilina} = 64^{\circ}\text{C} = 173^{\circ}\text{F}$$

$$^{\circ}\text{API} = 30,8 \text{ a } 60^{\circ}\text{F}$$

$$I.D. = \frac{173.30,8}{100} = 53,3$$

VII

CRAQUEO DE

HIDROCARBUROS

ALQUILAROMATICOS

VII.1.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

1.1. OPERACIONES DE CRAQUEO A MICROESCALA

Dispositivo experimental

El aparato utilizado para las experiencias de craqueo a microescala (entendemos por tal, cuando se opera con menos de 5 g. de catalizador), aparece esquematizado en la Fig. 36, consta de una bureta graduada en décimas de mililitro, A, con una prolongación tubular; una alargadera, B, provista de dos llaves que permiten la entrada de aire, oxígeno o nitrógeno en el sistema. El reactor está constituido por un tubo en U, de 24 cm de longitud y 1,5 cm de diámetro interno, y lleva acoplado un termopar que permite conocer en cada momento la temperatura que reina en el interior del lecho catalítico. Posee, asimismo, una alargadera, D, aislada térmicamente del exterior por un cordón de amianto, y en la cual condensan parcialmente los productos de reacción; por último posee un colector de productos líquidos, E, de 14 cm de longitud y 3 cm de diámetro externo. El colector se encuentra sumergido en un baño de hielo-sal, y unido mediante una serie de llaves a un sistema de vacío. Todo el conjunto está construido en vidrio Pyrex, realizándose la unión mediante cascos normalizados 5-19. El tubo de reacción va introducido en un horno cilíndrico de la firma Herón, con dispositivo automático de regulación de temperatura, de 15 amperios y 220 voltios, cuya temperatura máxima alcanzable es de 1200°C.

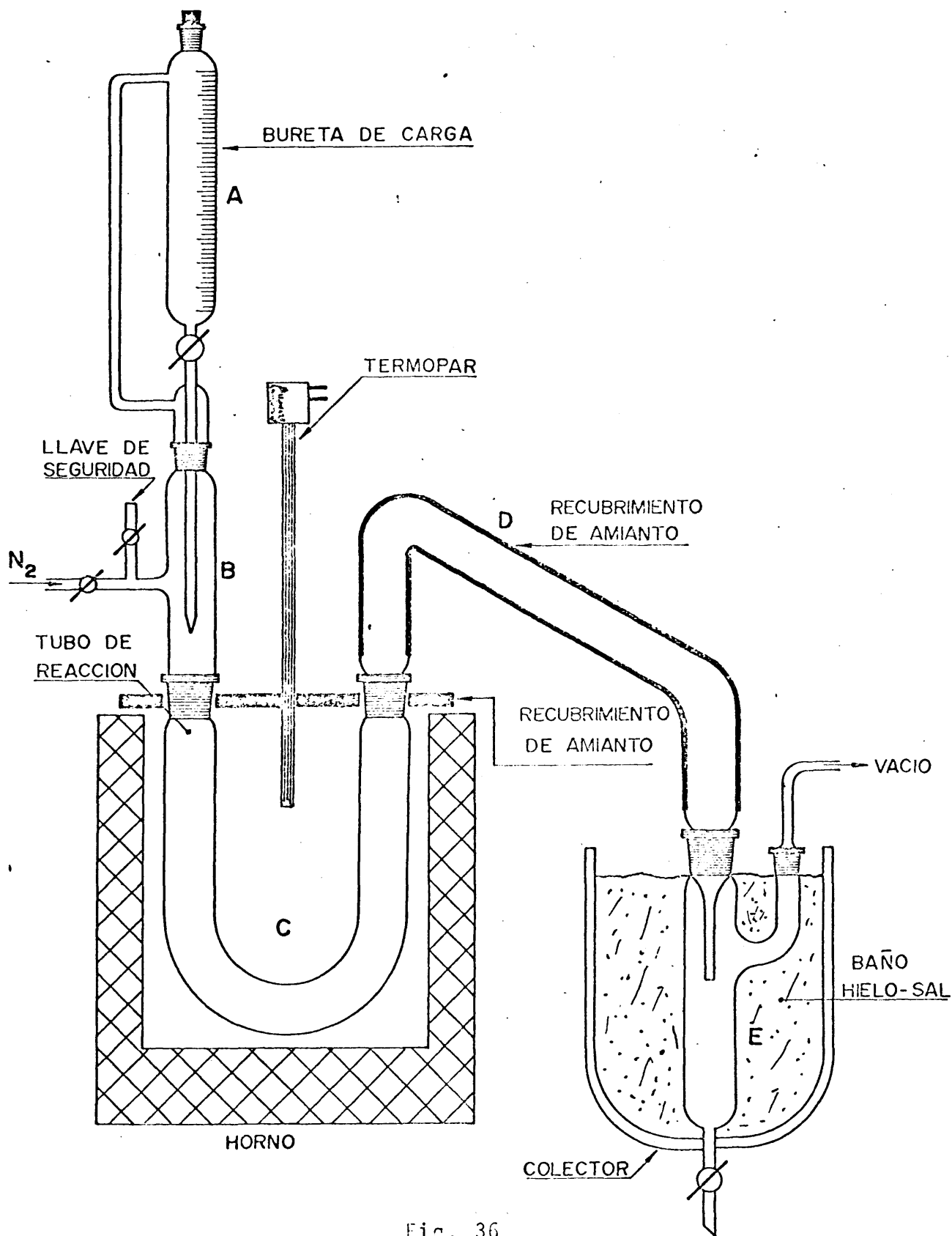


Fig. 36

Aparrato de determinaciones de cracking a microescala

Método operatorio

Como ejemplo del método operatorio seguido, se describe una medida de la actividad catalítica del catalizador B. Este (4,5 g), se introduce en el tubo de reacción, C, y en la rama unida a la alargadera B-zona de precalefacción y vaporización del líquido- se disponen anillos de vidrio hasta una altura de 5 cm. A continuación se ensamblan las diferentes partes del sistema, conectándose el horno a la red, hasta alcanzar la temperatura de 600°C, tanto en el lecho catalítico como en el precalentador. Mientras se alcanza dicha temperatura, se seca el catalizador haciendo pasar una corriente de nitrógeno seco a través del lecho catalítico esta operación se prolonga durante 45 minutos. Terminado el secado, se introducen en la bureta, A, 5,3 ml de p-cimeno y, en atmósfera de nitrógeno, se hace vacío hasta que la presión en el interior del sistema es unos 30 mmHg inferior a la atmosférica. Se hace pasar seguidamente el p-cimeno al interior del tubo de reacción a una velocidad de 5 ml/min. y los productos líquidos de craqueo condensan en D, y se recogen en E.

1.2. OPERACIONES DE CRAQUEO A MACROESCALA

Dispositivo experimental

El dispositivo de hornos de craqueo utilizado para las operaciones a macroescala (con cantidades iguales o superiores a los 5 g), en líneas generales, el "CAT-A" típico, construido según las directrices de Alexander y Shimp (67), con ligeras variantes. El esquema general del aparato se representa en la Fig. 37, describiéndose a continuación sus partes fundamentales.

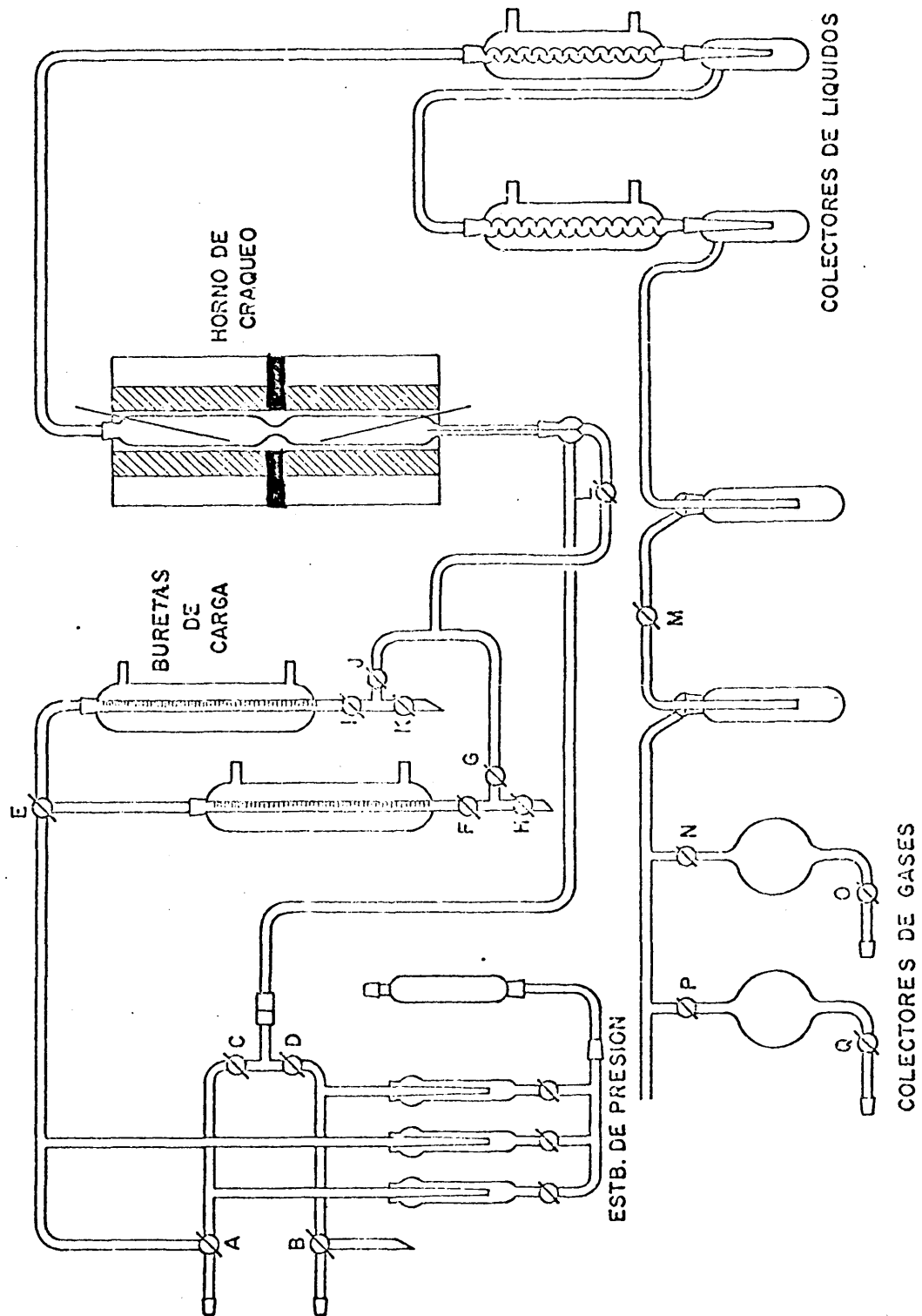


Fig. 37

Ararato de determinaciones de craqueo a macroescala

a) Buretas de carga

Tienen una capacidad de 50 ml., están graduadas en décimas de mililitro y van rodeadas de una camisa de agua que puede actuar de precalentador o refrigerante. En su parte superior se conecta a una conducción de nitrógeno; por una tabuladura que acaba en un cono normalizado B-14, se introduce en cada una de ellas la sustancia que va a ser sometida a craqueo.

En la parte inferior existe una conexión capilar con una serie de llaves F, G, H, I, J y K, que regulan el caudal de alimentación al reactor.

b) Estabilizadores de presión

Están constituidos por tres borboteadores de mercurio de 13 mm. de diámetro externo y 20 cm de longitud. Cada uno de ellos va provisto de una entrada capilar de gases; la llave de su parte inferior permite variar la altura del mercurio, sin más que desplazar en el sentido conveniente el recipiente que contiene el mercurio.

Por medio de las llaves, A, B, C y D, se introducen los gases cuya presión se desea estabilizar -nitrógeno u oxígeno procedentes de sus correspondientes balas- en el sistema de hornos.

c) Colectores de productos de reacción

Se dispone de dos tinos, uno para líquidos y otro para gases. Los primeros están constituidos por sendos refrigerantes por lo que circula silicona a 20°C, por el primero, y agua a 15°C, por el segundo, y por unos colectores intro-

ducidos en sendos baños, el primero en silicona a 20°C y el segundo en una mezcla agua-hielo.

Los colectores de gases están formados por dos balones de vidrio en los cuales pueden hacerse el vacío mediante las llaves O y Q. Estos recipientes pueden ser conectados a un cromatógrafo de gases para el posterior análisis de los productos en ellos contenidos.

d) Tubo de reacción

Está formado por un tubo de cuarzo transparente de 25 mm de diámetro exterior, dividido en dos partes, mediante una estrangulación. La inferior, de 225 mm de longitud, se llena de anillos Rasching, que actúan como vaporizadores y precalentadores del líquido a craquear. La comunicación entre la bureta de carga y la parte inferior del tubo de reacción se realiza mediante la llave L.

En la parte superior del tubo de reacción de 225 mm de longitud, se introduce el catalizador. Mediante un esmerilado B-14 se conecta con los colectores y el resto de la instalación.

Las temperatura de ambas zonas de tubo de reacción (con calefacción independiente), se determinan mediante los correspondientes termopares alojados en unos pequeños tubos de cuarzo, soldados en la parte inferior del tubo de reacción.

e) Reactor de craqueo

Consta de una carcasa de acero refractario de 35 cm de diámetro y 55 cm de longitud. En su interior se encuenen

tra una sustancia aislante (vermiculita), y cinco ladrillos refractarios circulares superpuestos de 10 cm de altura, que disponen de seis canales por fase. El reactor está construido, por lo que se refiere a su resistencia eléctrica con hilo Kanthal de 0,8 mm con una potencia total de 2,5 Kw, distribuidos en 1 Kw en el precalentador, y 1,5 Kw en la parte del lecho catalítico. El horno va provisto de sendos contactores -de la firma "Har"- que permiten la regulación automática de la cámara de precalentamiento y de la zona de reacción.

Método operatorio

A continuación se describe la realización de una experiencia con el catalizador, "B virgen". El catalizador, se deseca en estufa a 110°C, durante tres horas, para eliminar la mayor parte de la humedad que posee. Se pesan 14,14 g del mismo (en patillas de 4,8 mm de diámetro y 3 mm de altura), introduciéndose en el reactor. El sistema, se introduce en el horno disponiéndose las temperaturas en posición correcta para poder realizar la lectura de las temperaturas. En la bureta se sitúan 7,9 ml de p-cimeno, realizando en engrase del nivel del líquido mediante las llaves K y H.

Se pone en funcionamiento el circuito electrónico del reactor fijando las temperaturas del precalentamiento y del lecho de reacción en 500° y 540°C, respectivamente. Mientras se alcanzan dichos valores en purga el reactor con nitrógeno seco y se mantiene en lo sucesivo en atmósfera de este gas el lecho de reacción, a fin de evitar la combustión de hidrocarburo; para ello se abren las llaves A y C y se cierra la D, disponiendo el sistema de forma que el nitrógeno no salga a la atmósfera. Cuando se ha alcanzado la temperatura de trabajo se abren las llaves F, G, y/o I y J, de este modo la presión de nitrógeno provoca el flujo de la ali-

mentación a $1 \text{ cm}^3/70 \text{ seg}$, el caudal se mantiene constante durante toda experiencia. El caudal del gas de arrastre, nitrógeno, se mantiene igual a $1 \text{ cm}^3/5 \text{ seg}$, durante la misma.

Los productos líquidos y gaseosos se condensan en los colectores apropiados, llevándose a un cromatógrafo de gases para su posterior análisis.

Terminada la reacción de craqueo se procede a la regeneración del catalizador, una vez pesado para determinar el tanto por ciento de producto carbonizado, haciéndose pasar a través del lecho catalítico una corriente de oxígeno a una temperatura de $700 \pm 10^\circ\text{C}$.

VII.2.9 RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN EL CRAQUEO CATALITICO DE p-CIMENO Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

Análisis cromatográfico

En la valoración cuantitativa de los productos líquidos de reacción utilizó un cromatógrafo Hewlett Packard, modelo 5720, provisto de detector de llama, equipado con una columna de 2m. de longitud y 1/4 de pulgada de diámetro, rellena con polifeníleter sobre Chromosorb G, AW-DM cs 80/100. Los análisis cromatográficos de los productos de reacción del craqueo catalítico de p-cimeno se realizaron con programación de temperatura. El programa consta de una fase inicial, isoterma, de veinte minutos de duración a 90°C, seguida de un aumento lineal de temperatura a la velocidad de 4°C/min, hasta alcanzar 130°C. En todos los casos se utilizó nitrógeno como gas portador, con un flujo de 1,1 ml/min. En la Tabla XXI se indican los tiempos de retención, expresados en segundos, para cada uno de los diferentes compuestos obtenidos en el craqueo catalítico del p-cimeno, utilizando ortofosfatos de aluminio como catalizadores.

Tabla XXI
 Tiempos de retención de los diferentes compuestos obtenidos
 en el craqueo catalítico del p-cimeno

Compuesto	Tiempo de retención (en segundos)
Benceno	212
tolueno	394
n-etil tolueno	1380
n-cimeno	1720
n-tolietileno	1810
2-p-tolilpropileno	2240

Análisis por espectrometría de masas

Asimismo, se utilizó la técnica de espectrometría de masas, acoplada a la cromatografía de gases, al objeto de asignar estructuras. En las Tablas XXII, XXIII, XXIV, se muestran las señales más importantes de los espectros de masas del p-metilestireno (p-tolietileno), p-etiltolueno y 2-p-tolilpropileno, respectivamente, asignándose las estructuras de los picos más importantes. Los espectros de masas se realizaron en un aparato VARIAN MAT 7111 (*)

(*) Deseo agradecer al Dr. D.A. García Martínez, la realización de los espectros de masas necesarios para la asignación de estructuras.

Tabla XXII
Espectro de masas del p-metil estireno(Pm=118)

Relación Masa/carga	Intensidad relativa
119	10,6
118	82,5
117	100,0
116	11,8
115	35,4
103	8,3
91	22,4
77	7,1
65	11,7
32	23,6

La asignación de los picos más significativos es la siguiente:

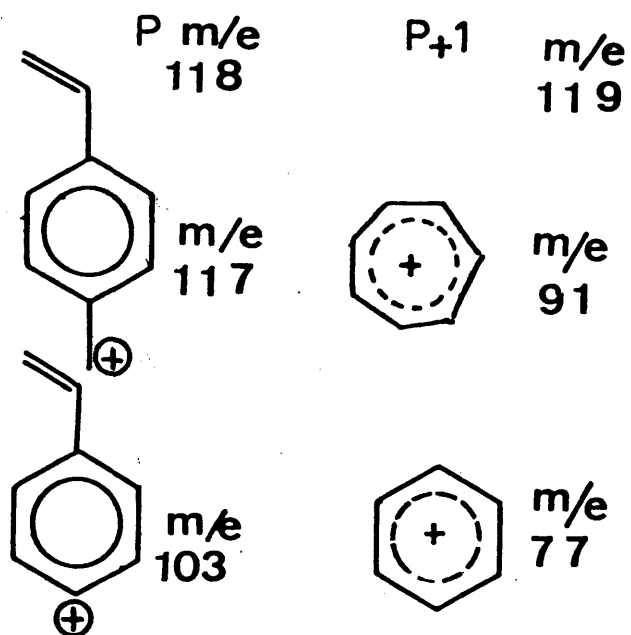


Tabla XXIII
Espectro de masas del p-etil tolueno ($P_m=120$)

Relación masa/carga	Intensidad relativa
121	3,6
120	38,5
119	3,9
118	3,9
116	3,9
106	9,6
105	100,0
103	7,7
91	9,6
79	9,6
77	9,6

La asignación de los picos más significativos del espectro es la siguiente:

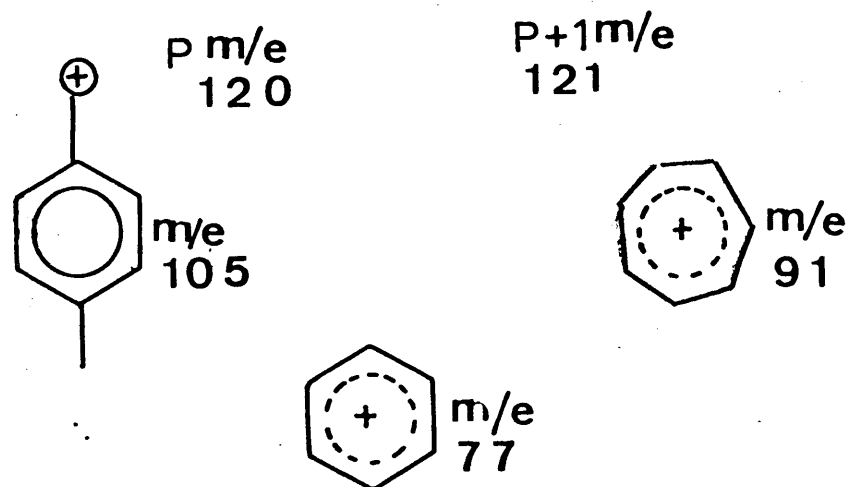
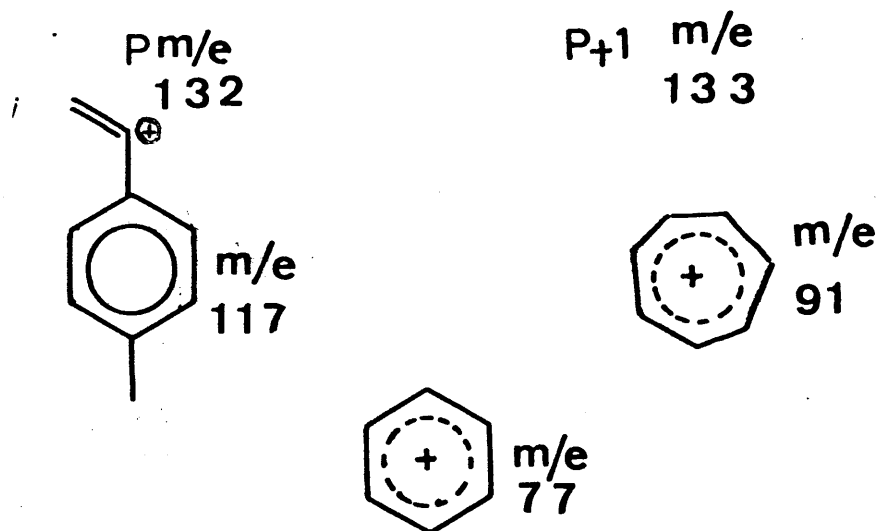


Tabla XXIV

Espectro de masas del 2-p-tolil propileno(Pm=132)

<u>Relación masa/carga</u>	<u>Intensidad relativa</u>
133	11,4
132	100,0
131	85,7
117	32,6
116	17,1
92	31,4
91	14,2
77	7,1
32	14,2

La asignación de los picos más significativos del espectro es la siguiente:



Ensayos a craqueo

En la realización de los ensayos de craqueo se han utilizado, tres tipos de catalizadores. El primero, denominado B, ha sido obtenido en medio de óxido de etileno; el segundo, S, en medio amoniacal; y por último el tercero, denominado A7, se obtuvo, asimismo, en un medio de óxido de etileno habiéndole utilizado en un número elevado de reacciones al objeto de poseer un catalizador totalmente envejecido. En la Tabla XXV se resumen las propiedades texturales S_{esp} ; volumen acumulado de poro y acidez superficial, determinada por el método Robinson, frente a p-dimetil amino azobenceno. Las curvas de tamaño y distribución de poros de los tres catalizadores antes de ser sometidos a reacción se muestran en las Figs. 14, 16, 18

Tabla XXV
Propiedades texturales y de acidez de los catalizadores

Catalizador	$S_{esp} (m^2/g)$	$V_p (cm^3/g)$	Acidez (neq/g)
B virgen	304	0,4836	0,614
S virgen	145	0,7990	0,245
A7	80	0,0925	0,124

Como puede apreciarse, el catalizador A7 presenta valores inferiores de superficie específica, volumen acumulado de poro y acidez que los dos catalizadores vírgenes, B y S, debido a su avanzado grado de envejecimiento.



El elevado valor del volumen acumulado de poro del catalizador S, que posee una superficie específica inferior al B, puede explicarse si se comparan las Figs. 14 y 16, don

de se ve que el catalizador S, posee unos poros de radio muy superiores a los del catalizador B.

i) Ensayos de craqueo a microescala

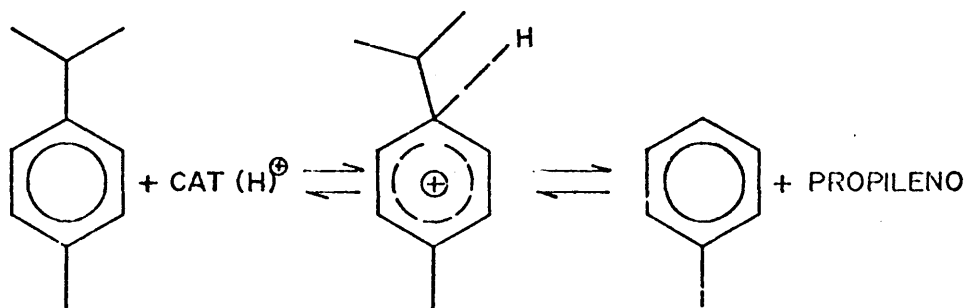
Los resultados experimentales de conversión total X_T , obtenidos en el craqueo de p-cimeno con los tres catalizadores, se resumen en el Tabla XXVI. Los tanto por ciento en peso indicados, se refieren a productos líquidos colectados.

Tabla XXVI
Ensayos de craqueo a microescala

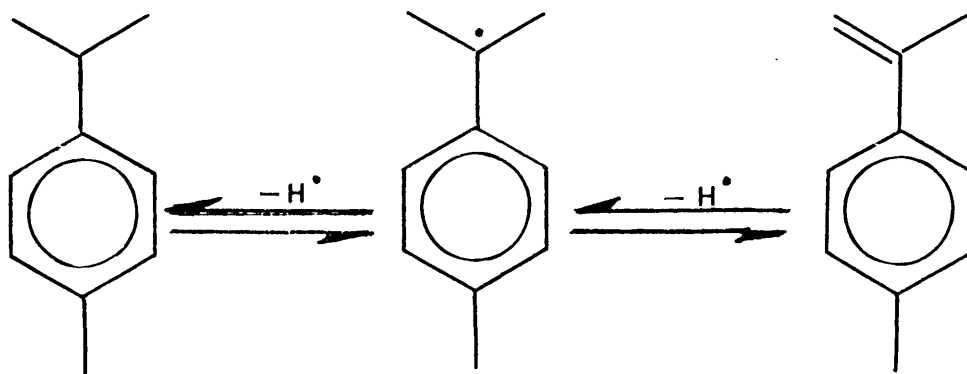
Catali- zador	W/F(*)	T $\pm 10^\circ\text{C}$	%Tolueno	%p-cimeno	% 	X_T	selec tividad a 
A7	85	600	5,0	95,0	--	0,05	1,0
	85	500	3,3	96,7	--	0,03	1,0
	425	600	17,3	80,6	2,1	0,19	1,0
	850	600	12,0	88,0	--	0,12	1,0
B	85	600	3,8	87,3	8,8	0,13	0,3
	85	500	2,6	97,3	--	0,02	1,0
	425	600	19,6	80,4	--	0,19	1,0
	425	500	4,6	94,6	0,8	0,05	0,8
	850	600	18,7	81,3	--	0,19	1,0
S	85	600	3,8	96,2	--	0,04	1,0
	425	600	3,2	96,8	--	0,03	1,0
	850	600	13,9	86,1	--	0,14	1,0

(*)W/F o tiempo espacial, se expresa en g.catalizador/g.alim./seg.

Como puede apreciarse, sólamente aparecen dos productos de reacción; el tolueno, proveniente del proceso iónico:



y el 2-p-tolil propileno obtenido en el proceso radical  ico:



Las conversiones son bajas, apreciándose en todos los casos una gran selectividad hacia el proceso de craqueo catalítico, que origina tolueno. En los gases de reacción se detectó como únicos productos propileno e hidrógeno. Los rendimientos están referidos a los productos líquidos colectados a una temperatura de 0  C.

Puede apreciarse que los catalizadores obtenidos en medio de óxido de etileno, tanto virgen (B), como envejecido (A7), dan lugar a mayores conversiones que el catalizador obtenido en medio aminiacal, S.

ii) Ensayos de craqueo a macroescala

En las experiencias realizadas en el reactor integral a macroescala, se mantuvieron constantes el caudal de arrastres de nitrógeno ($1 \text{ cm}^3/\text{seg}$), el de alimentación ($1 \text{ cm}^3/85 \text{ seg}$), y la presión (1 atm), estudiándose la influencia de la acidez y textura de los catalizadores en el craqueo del p-cimeno a distintas temperaturas y valores de tiempo espacial (W/F , expresado en $\text{g catal/g alim/seg}$).

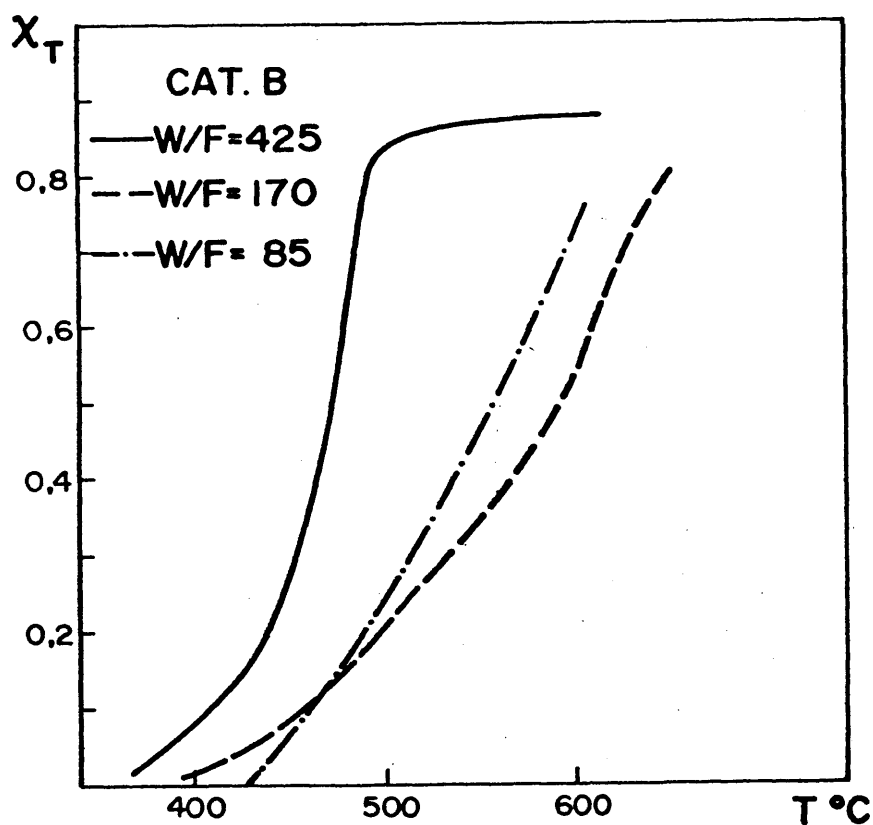


Fig. 38

Variación de la conversión total con la temperatura
(Catalizador B)

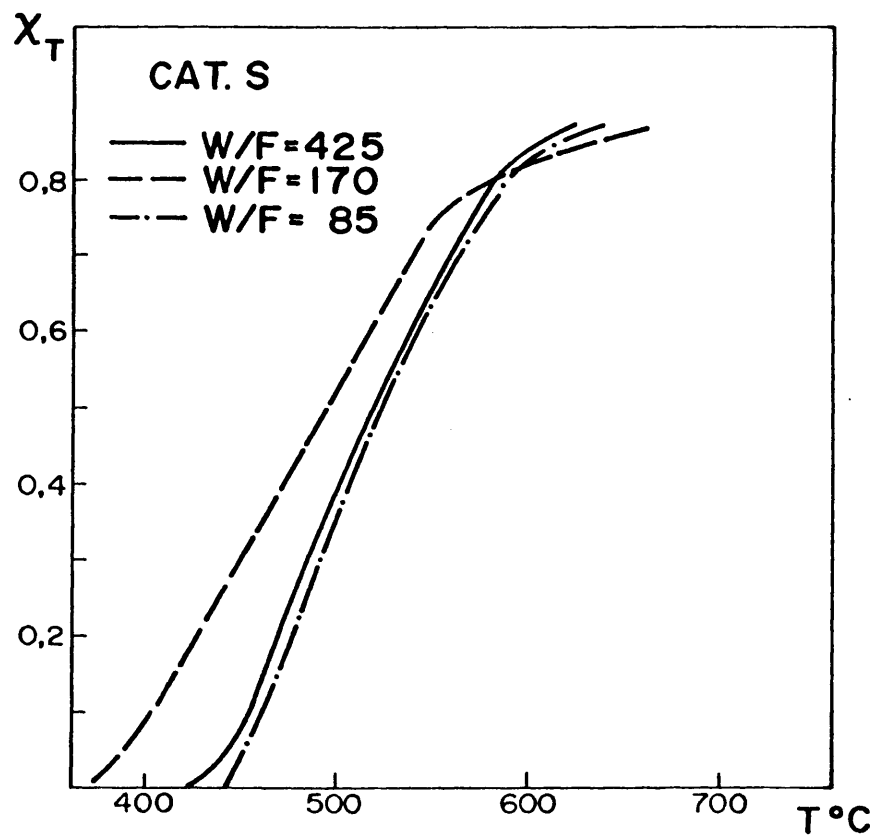


Fig. 32

Variación de la conversión con la temperatura
(Catalizador S)

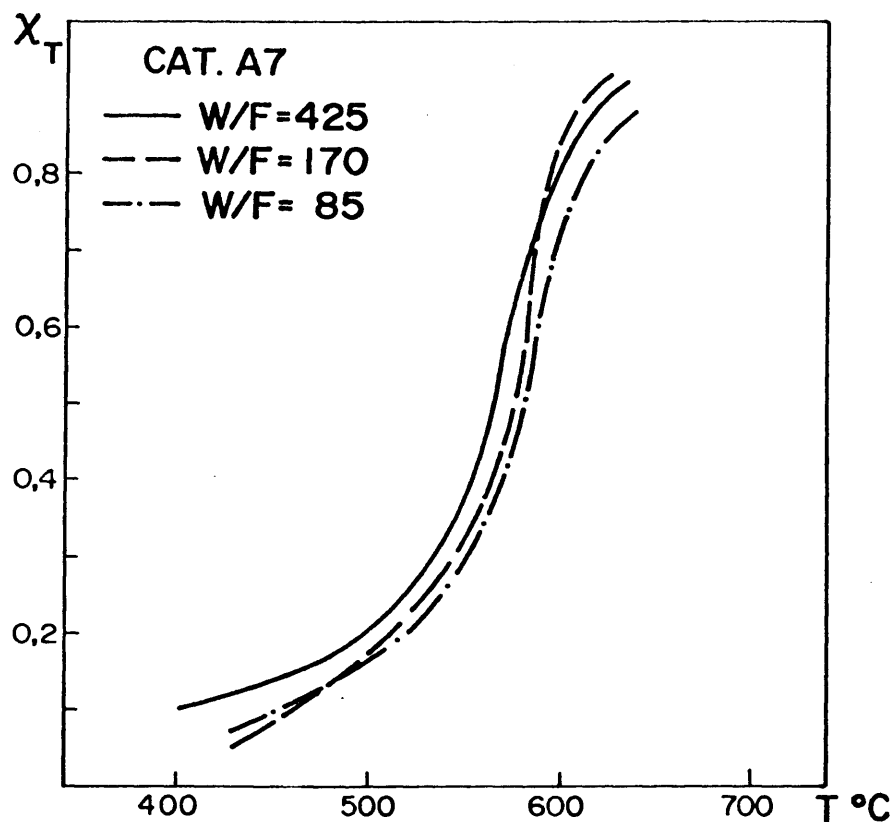


Fig. 40

Variación de la conversión con la temperatura
(Catalizador A7)

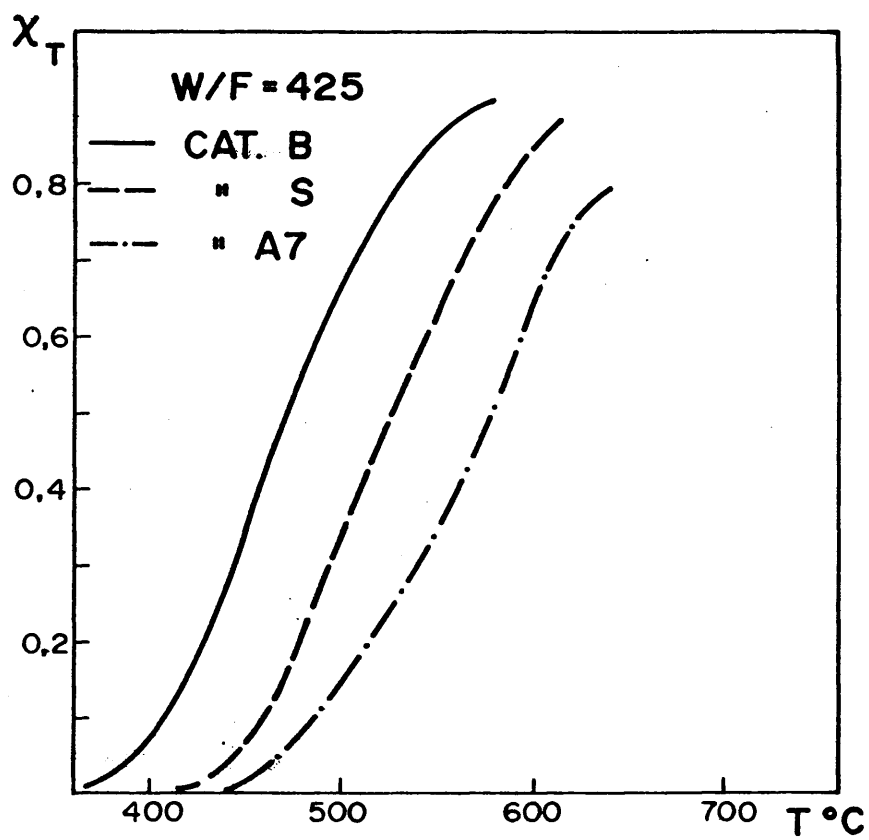


Fig. 41

Variación de la conversión con la naturaleza del catalizador

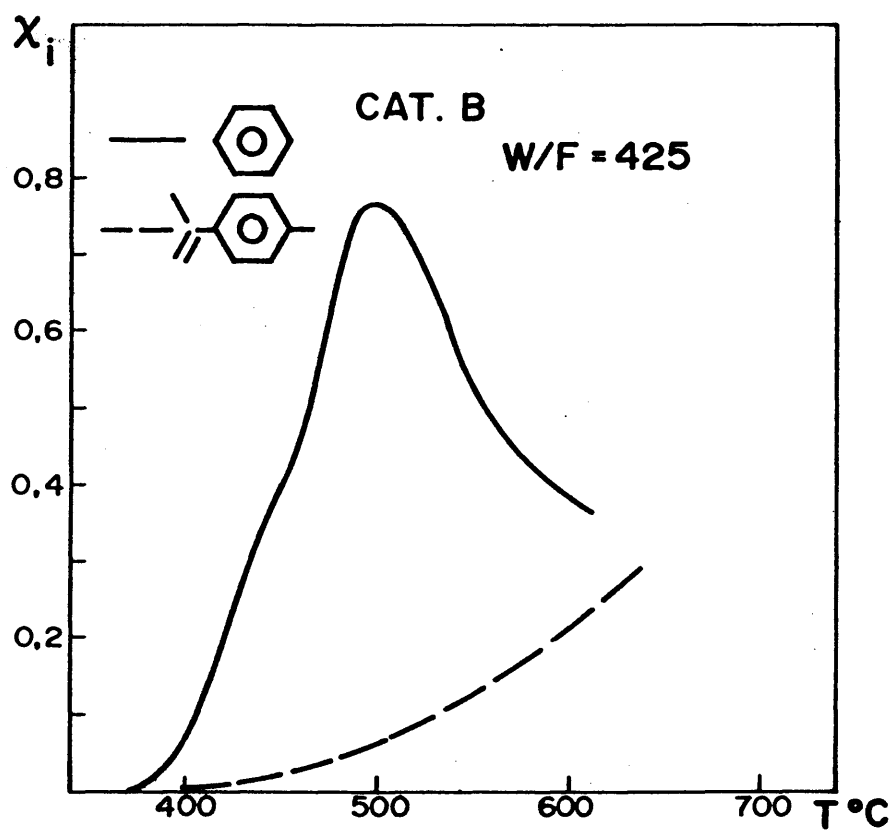


Fig. 42

Distribución de los productos de craqueo con la temperatura (Catalizador B)

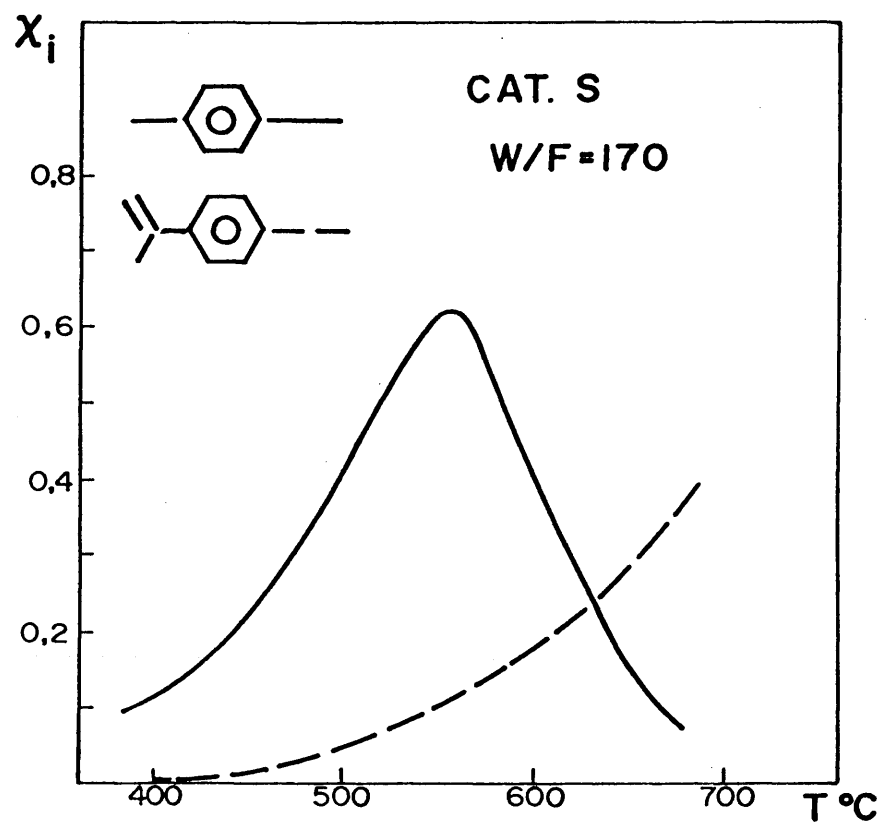


Fig. 43

Distribución de los productos de craqueo con la temperatura
(Catalizador S)

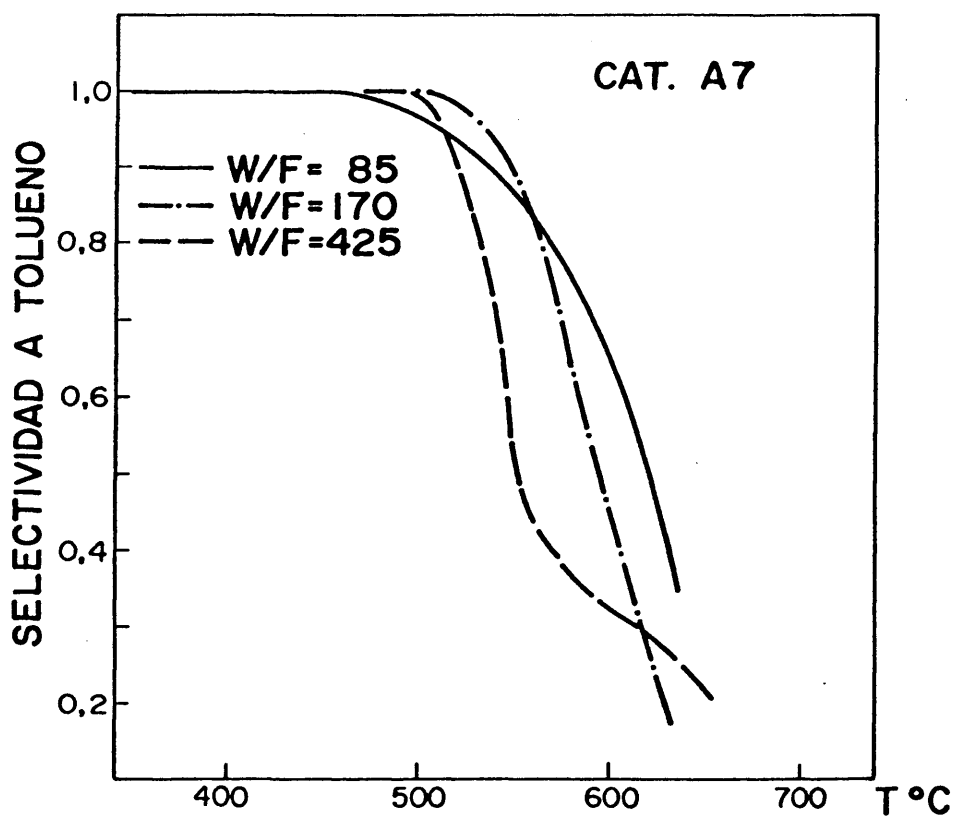


Fig. 44

Variación de la selectividad a tolueno con la temperatura
(Catalizador A7)

En las Figs. 38, 39 y 40, se representa la variación de la conversión total, X_T , frente a la temperatura para distintos valores de W/F, tomando como base de cálculo los productos líquidos colectados. Puede observarse que la conversión aumenta, como era de esperar, al elevarse la temperatura, comprobándose que en todos los casos se llega a conversiones más altas que con los catalizadores de sílice-alúmina (68, 69, 70), en condiciones semejantes, al superarse ampliamente el 60% de conversión total, a 660°C. Esto concuerda con observaciones realizadas anteriormente en este Departamento (31).

En la Fig. 41, se compara la actividad catalítica de cada uno de los compuestos utilizados como catalizadores frente a la temperatura, a un W/F constante e igual a 425 g cat/g alim/seg. Puede apreciarse que cuanto mayores son la acidez y la superficie específica, mayor es la conversión, decreciendo esta para una misma temperatura en el orden $B > S > A7$.

La variación del porcentaje de los dos productos principales de reacción, tolueno y 2-p-tolilpropileno, puede apreciarse en las Figs. 42 y 43. Se observa que el tanto por ciento de tolueno es máximo para la temperatura óptima de trabajo ($550 \pm 10^\circ\text{C}$), sobrepasada la cual, desciende. Esto es debido a que a temperaturas elevadas crece la proporción de craqueo térmico que conduce, principalmente, a olefinas. En la Fig. 44, se ha representado la curva de selectividad en tolueno, apreciándose la disminución de ésta con la temperatura.

En la Tabla XXVII, se recogen los datos sobre la selectividad catalítica de los distintos tipos de ortofosfatos de aluminio utilizados en esta Memoria. En ella se indican, asimismo, la superficie específica y la acidez total de cada uno de ellos, valorada por el método de Johnson

(71), frente a *p*-di-etil-amino-azobenceno.

Tabla XXVII
Actividad catalítica de los ortofosfatos de aluminio en el
craqueo de *p*-cimeno

Catali- zador	S _{esp} (m ² /g)	Acidez superf. (meq/g)	X _T		H/F (*)	T°C
			Microescala	Macroescala		
B _{virgen}	304	0,614	0,19	0,37	425	600
S _{virgen}	194	0,245	0,03	0,85	425	600
A7	80	0,124	0,19	0,81	425	600

El examen de las cifras obtenidas confirma, en primer lugar, que la actividad de un catalizador depende de la técnica experimental utilizada para determinarla. Así, los valores deducidos de nuestras experiencias a macro y microescala difieren notablemente. Así pues, el término "actividad catalítica" ha de adoptarse en sentido relativo, pudiendo sólo establecerse comparaciones entre valores obtenidos mediante la aplicación de la misma técnica.


En la Tabla XXVIII se muestran las conversiones parciales a tolueno (producto principal de craqueo catalítico), y a 2-*n*-tolil propileno (producto principal de craqueo térmico), en las reacciones realizadas a macroescala. Puede apreciarse que cuanto mayor es la acidez y la superficie específica aumenta el porcentaje de productos de craqueo iónico, disminuyendo el de productos provenientes del

(*) Esta magnitud se expresa en g cat/g alim/seg

craqueo térmico.

Tabla XXVIII

Conversiones parciales en procesos a macroescala
(T=600°C , W/F(*)=425)

Catalizador	S _{esp} (m ² /g)	Acidez superf. (meq/g)	%Tolueno	% 
B _{virgen}	304	0,614	43,5	17,5
S _{virgen}	140	0,245	38,0	20,5
A7	80	0,124	24,2	22,4

De los datos anteriormente citados puede deducirse que catalizadores de elevada superficie y acidez, favorecen el proceso iónico, concordando estas observaciones con las de la bibliografía.

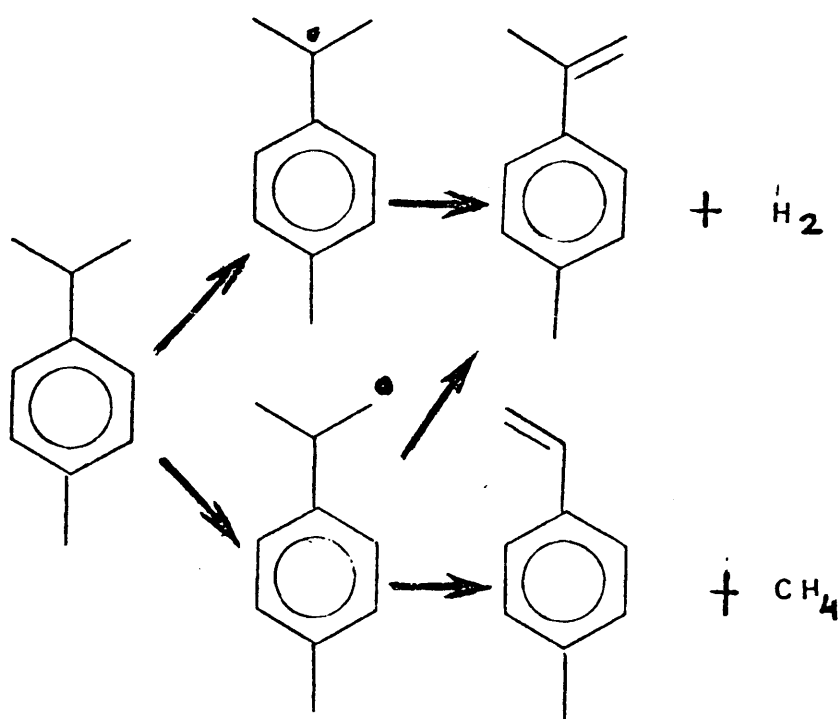
Además de los productos principales de craqueo iónico (tolueno), y radicalico (2-p-etil propileno), se han obtenido en proporciones variables, según las condiciones de reacción, benceno, o-, m-, p-xileno, estireno, y etilbenceno. A la vista de los productos obtenidos en el proceso, parece deducirse que el AlPO₄, actúa por un doble mecanismo de craqueo iónico/productos de craqueoradicálico oscilaba entre 0,5 y 0,8. En nuestro caso es siempre necesario alcanzar temperaturas más elevadas para que se empiece a apreciar el proceso radicalico.

A la vista de lo expuesto anteriormente propone-

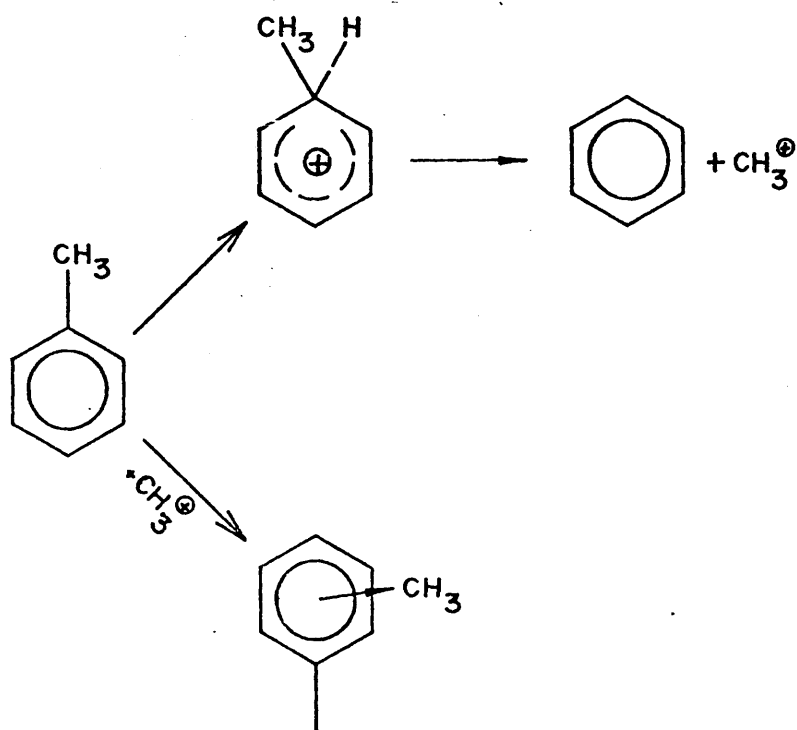
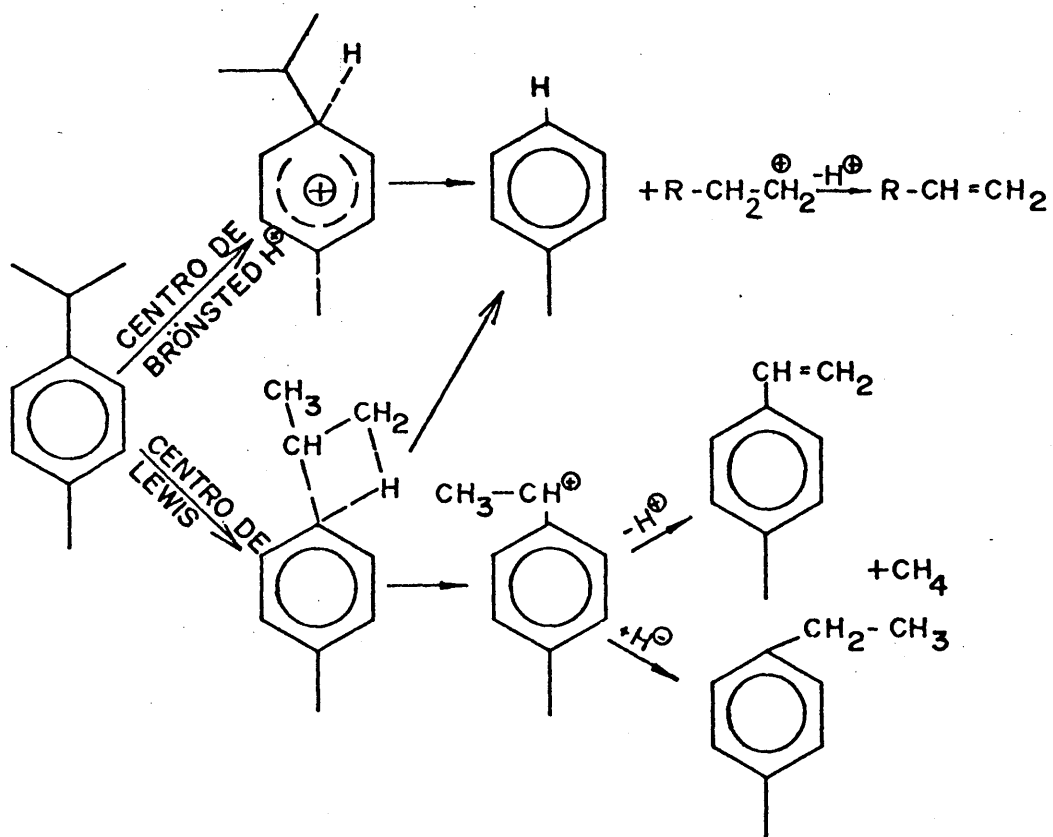
(*) Esta magnitud se expresa en g cat/g alim/seg

ros el siguiente mecanismo para el proceso de craqueo de p-cimeno, sobre ortofosfatos de aluminio claro transparente:

Mecanismo radicalico



Mecanismo iónico



Dichos mecanismos explicarían la aparición de to dos los productos de reacción, cuyo número aumenta al hacerlo la temperatura, debido a que las roturas térmicas son más probables.

En la Tabla XXIX se indican los tanto por ciento, en peso (referidos a productos líquidos colectados), para una experiencia realizada a elevada temperatura, en la que son máximos los porcentajes de productos provenientes del proceso radicalico.

Tabla XXIX

% en peso de producto colectados
(W/F=150 g cat/g alim/seg, $T=640 \pm 10^\circ\text{C}$,
Catalizador B)

PRODUCTO	% en peso
Tolueno	24,5
Xilenos (o-,m-,p-)	4,8
Etilbenceno	5,9
n-cireno	15,6
Estireno	27,4
2-p-tolil propileno	21,8

En los gases provenientes de la reacción se han detectado, con detector de llama, etileno y propileno.

VII.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN EL CRAQUEO CATALITICO DE DIFERENTES HIDROCARBUROS ALQUILAROMATICOS.

Siguiendo la línea de trabajo iniciada en el apartado anterior nos pareció de sumo interés el estudio de la influencia de la cadena alquílica unida al núcleo aromático sobre la conversión. A este fin se sometieron a craqueo catalítico tolueno, etilbenceno, p-cimeno y terciobutilbenceno (*), bajo las mismas condiciones de reacción (máxima relación (craqueo iónico/craqueo catalítico)), $550 \pm 10^\circ\text{C}$ y $W/F=12 \text{ gcat/g.alim/seg}$, al objeto de poder comparar resultados. Estas condiciones coinciden, prácticamente, con las encontradas en la bibliografía para otros catalizadores (69, 73, 74, 75).

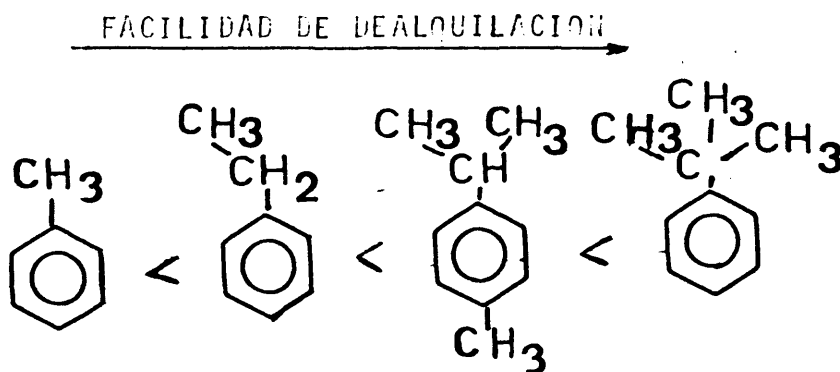
En la Tabla XXX se muestran la variación de la conversión total, X_T , con cada uno de los tres catalizadores, B virgen, S virgen y A7, al variar la naturaleza de la cadena alquílica unida al núcleo. Puede apreciarse un descenso de la conversión a medida que el catión carbonio originado por ruptura del enlace $C_{\text{arom}} - C_{\text{alif}}$, se hace más inestable. Así, el tolueno origina mínimas conversiones, mientras que el terciobutil-benceno presenta valores máximos, con todos los catalizadores. El orden de facilidad de dealquilación y la estabilidad de los cationes formados, en el craqueo ca-

(*) Todos los reactivos utilizados, -suministrados por la casa Fluka-fueron de pureza cromatográfica.

Tabla XXX
Influencia de la cadena unida al núcleo aromático, sobre la conversión

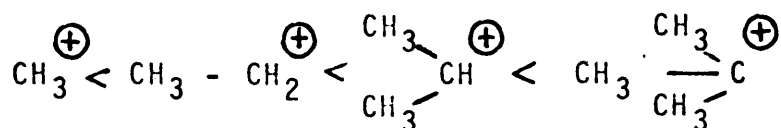
Catalizador	Comp. a craquear	Conversión total(X_T)
B _{virgen}	Terbutil benceno	0,80
S _{virgen}	" "	0,50
A7	" "	0,21
B _{virgen}	n-cimeno	0,74
S _{virgen}	" "	0,50
A7	" "	0,29
B _{virgen}	etilbenceno	0,08(*)
S _{virgen}	" "	0,12(*)
A7	" "	0,12(*)
B _{virgen}	tolueno	0,04(*)
S _{virgen}	" "	0,03(*)
A7	" "	0,01(*)

talítico de los hidrocarburos por nosotros estudiados, anare
cen representados a continuación:



(*) Estos valores pueden considerarse constantes por diferir en menos de un 5% (error experimental)

ESTABILIDAD DE LOS CATIONES FORMADOS POR RUPTURA
DEL ENLACE C_{arom} - C_{alif}



Diferentes autores (76, 77, 78, 79, 80), utilizan do una amplia gama de catalizadores, han llegado a conclu- siones análogas a las obtenidas por nosotros con los orto- fosfatos de aluminio. Las conversiones obtenidas con el ca- talizador geleficado en medio amoniacal, son inferiores a las obtenidas con el ortofosfato de aluminio gelificado en óxido de etileno; este hecho va se había puesto de manifiesto en investigaciones realizadas anteriormente en este Departamen- to (31).

En la Tabla XXXI anarecen las propiedades textura- les y de acidez de algunos catalizadores obtenidos en medio de óxido de etileno, en diversos estados de envejecimiento, y la conversión obtenida con los mismos en la reacción de craqueo de terciobutilbenceno, se operó a un W/F constante e igual a 12 g cat/g alim/seg, y a una temperatura de 550±10°C. El catalizador denominado B envejecido es un ortofosfato que ha sido sometido a cincuenta reacciones de craqueo de p-cime no y regeneraciones sucesivas.

Tabla XXXI

Influencia de las propiedades texturales de los catalizado- res sobre la conversión total (craqueo de terciobutilbenceno)

Catalizador	X _T	S _{esp} (m ² /g)	Σ V _n (ml/g)	Acidez superficial (meq/g)
B _{virgen}	0,79	304	0,484	0,614
A7	0,21	80	0,092	0,124
B enveje- cido	0,45	154	0,258	0,100

Puede apreciarse la fuerte disminución de la conversión con el envejecimiento de los catalizadores y la relación directa que parece existir entre superficie específica, volumen de poros y actividad catalítica.

En la Tabla XXXII, se indica la distribución de productos obtenidos utilizando diferentes compuestos orgánicos y catalizadores en la reacción de craqueo catalítico.

Tabla XXXII

Distribución de productos obtenidos (en % en peso), en el craqueo de los diferentes compuestos utilizando distintos ortofosfatos de aluminio como catalizadores

Catalizador	Comp.a craquear									Xilenos
Bvirgen		72,0	1,6	--	4,5	20,4	--	--	1,5	Trazas
Svirgen	"	35,9	1,0	--	12,2	49,7	--	--	1,1	"
A7	"	14,0	--	--	6,0	79,0	--	--	--	"
Bvirgen		trazas	58,0	--	26,2	--	--	3,6	9,4	"
Svirgen	"	"	38,2	--	48,5	--	--	2,8	8,8	"
A7	"	--	22,0	--	71,0	--	--	2,6	6,2	--
Bvirgen		0,6	0,7	94,0	--	--	4,8	--	--	--
Svirgen	"	1,6	1,4	89,0	--	--	9,3	--	--	--
A7	"	1,4	1,3	88,0	--	--	9,2	--	--	--
Bvirgen		1,1	95,6	--	--	--	--	--	--	3,3
Svirgen	"	1,5	96,7	--	--	--	--	--	--	1,8
A7	"	trazas	99,0	--	--	--	--	--	--	trazas

VIII

CRAQUEO CATALITICO DE OTROS COMPUESTOS ORGANICOS

VIII.1.- CRAQUEO DE METILCICLOHEXANONAS

Al objeto de estudiar la influencia de la estructura química del compuesto a craquear sobre la conversión, se han realizado experiencias de craqueo catalítico de metilciclohexanonas (*) (compuestos referibles a base nafténica).

Una vez determinadas las condiciones óptimas de reacción (550°C, y un $W/F=5$ g.cat/g.alim/seg, utilizando como gas portador nitrógeno seco, con un flujo de 1 cm^3 de gas/5 seg), se realizan las experiencias en el reactor de la Fig. 37, siendo el método operatorio análogo al descrito para las experiencias de dealquilación de alquilaromáticos, a macroescala.

Los productos líquidos colectados fueron analizados en un cromatógrafo Hewlett Packard, modelo 5.720, provisto de un detector de llama. Se utilizó una columna de 3 cm de longitud y $1/4"$ de diámetro, rellena con Celanese estér (trimetilol pronano tripelargonato), sobre ChromosorbW 80/100. Todas las cromatografías se realizaron con programación lineal de temperatura a una velocidad de $4^\circ\text{C}/\text{min}$ ($T_{\text{inicial}} 100^\circ\text{C}$, $T_{\text{final}} 175^\circ\text{C}$). En todos los casos se utilizó nitrógeno como gas portador, con un flujo de $1,2 \text{ m l}/\text{min}$.

(*) Metilciclohexanona industrial-mezcla de isómeros-F.E.R.O.S.A.

En los gases de reacción, se detectaron etileno, propileno y butilenos.

En la Tabla XXXIII, se muestran las conversiones totales obtenidas, con el catalizador B, a distintas temperaturas, así como los tanto por ciento de los productos principales de reacción.

Tabla XXXIII

Distribución, en % en peso, de los productos principales obtenidos a diferentes temperaturas de reacción con el catalizador B ($W/F=5\text{ gcat/g alim/seg}$)

T°C	X _T	%fenol	%o-cre sol	%m+p-cre sol	%xile nos	%tolue no	%bence no
350	0,21	4,5	7,3	10,0	--	--	--
400	0,22	1,3	2,5	4,9	1,0	5,1	0,3
500	0,57	3,5	4,0	8,5	3,6	16,5	1,7
600	0,62	14,5	12,1	19,2	12,6	--	--

Puede apreciarse en la tabla anterior que la conversión total aumenta con la temperatura, como era de esperar. Asimismo se comprueba que los productos principales líquidos colectados son los correspondientes a la reacción de aromatización del compuesto.

De todas maneras, y debido al gran número de compuestos obtenidos, los datos solo poseen un carácter meramente cualitativo. En la reacción deben competir una serie de procesos diferentes, por lo que es muy difícil sacar conclusiones de forma absoluta.

VIII.2.- CRAQUEO DE n-HEXADECANO (CETANO)

Asimismo, se sometió el n-hexadecano (cetano), a reacción de craqueo catalítico, utilizando distintos catalizadores de textura y acidez perfectamente conocida. La utilización de este hidrocarburo fue motivada por el hecho de constituir el componente principal de los gas-oil, que son sometidos al craqueo catalítico.

Debido al elevado número de productos obtenidos en el proceso, que hace prácticamente imposible el análisis por cromatografía de gases, las mezclas líquidas obtenidas en la reacción fueron analizadas siguiendo las normas ASTM para el análisis de fracciones petrolíferas. Con estas, el cetano guarda, como se dijo anteriormente, una estrecha relación. (*).

Primeramente, con objeto de determinar la influencia de la temperatura sobre la conversión, se realizó el craqueo catalítico del hexadecano a distintas temperaturas utilizando un catalizador B, envejecido, (**), ($S_{esn}=154 \text{ m}^2/\text{g}$, $\Sigma V_o=0,2585 \text{ ml/g}$, $\text{Acidez}=0,10 \text{ meq/g}$). Las reacciones se llevaron a cabo manteniendo constantes el

(*) La descripción detallada de los métodos de análisis, ASTM, utilizados en esta Memoria se halla en el apartado VI.

(**) Este catalizador ha sido utilizado en 80 reacciones de craqueo de alquilaromáticos y regenerado otras tantas veces.

caudal de alimentación al reactor (Fig. 37), (1 ml/80 seg); la relación catalizador/alimentación (0,5 g cat/g alim); y el caudal de arrastre de nitrógeno (1 cm³/5 seg).

En la Tabla XXXIV, se muestran los resultados obtenidos en el análisis F.I.A. (ASTM-D.1319), de las diferentes muestras obtenidas a distintas temperaturas de reacción.

Tabla XXXIV
Variación del rendimiento (%) en aromáticos, olefinas y saturados con la temperatura

Temperatura °C	%Aromáticos	% Olefinas	% Saturados
500	3,2	5,9	90,9
450	1,2	1,5	97,3
350	0,6	0,7	98,7
300	1,0	3,8	95,1

Puede expresarse que el porcentaje de productos no saturados crece lentamente al aumentar la temperatura. Este hecho puede explicarse fácilmente si se tiene presente que las olefinas que se van formando son más reactivas, frente al craqueo catalítico que las parafinas, por lo que se degradan fácilmente a productos gaseosos de menor magnitud molecular. El porcentaje de aromáticos formados por ciclación de poliolefinas es muy pequeño, debido a la facilidad de degradación de estas.

En la Tabla XXXV, se indica la variación del peso específico (°specific gravity 60°F/60°F), de los produc

tos líquidos colectados, con la temperatura, así como los grados API de los mismos:

Tabla XXXV

Variación de la densidad de los productos líquidos colectados con la temperatura

Temperatura	sp.gr.60°F/60°F	°API
500	0,77 ₀	50,4
450	0,78 ₁	49,6
350	0,78 ₀	49,7
300	0,78 ₇	48,3
Cetano	0,77 ₈	50,4

Puede observarse, en la Tabla anterior, que la variación de la densidad es prácticamente despreciable, encontrándose fluctuaciones que caen dentro del error experimental. Para temperaturas superiores a 500°C, la cantidad de productos líquidos colectados disminuye vertiginosamente debido a la pirólisis de los productos de reacción, dentro del reactor.

Los valores hallados para el punto de anilina e índice Diessel, se muestran en la Tabla XXXVI, apreciándose una ligera disminución de los mismos con la temperatura. Estos valores concuerdan perfectamente con el aumento del contenido en olefinas y aromáticos, con la temperatura de operación, en los líquidos colectados, conforme se observó en los análisis FIA (Tabla XXXIV). Hemos de recordar que el I.D. es máximo para el cetano (parafina normal), y disminu-

ve al aumentar el tanto por ciento de olefinas y aromáticos.

Tabla XXXVI
Variación del punto de anilina e índice Diessel, con la temperatura de operación

Temperatura °C	Punto de Anilina °C	Indice Diessel
500	81	92,4
450	84	90,5
350	96	102,3
300	92	102,0
Cetano	96	102,0

También se ha estudiado la variación de la conversión con la relación α de catalizador/g de alimentación, a la temperatura de máxima conversión ($500 \pm 10^\circ\text{C}$). En la tabla siguiente se observa la influencia de esta relación en la composición de la mezcla de reacción.

Tabla XXXVII
Variación con la relación catalizador/alimentación, del % de aromáticos, olefinas e hidrocarburos saturados.

$\frac{\alpha \text{ del catalizador}}{\alpha \text{ de alimentación}}$	%Aromáticos	%olefinas	%saturados
0,10	1,1	4,8	94,0
0,25	1,1	2,5	96,4
0,50	3,2	5,9	90,9
0,75	1,3	2,2	96,5

De la observación de la Tabla XXXVIII, puede deducirse las condiciones óptimas de reacción encontradas. Estas son: $T=500 \pm 10^{\circ}\text{C}$; $g_{\text{cat}}/g_{\text{alim}}=0,5$; para un caudal de arrastre de nitrógeno de $1 \text{ cm}^3/\text{seg}$, y un caudal de alimentación de $1 \text{ ml}/80 \text{ seg}$. Estos valores conducen a máximos porcentajes de olefinas y aromáticos, así como a rendimientos mayores en productos líquidos y densidades API más elevadas (productos más ligeros), como se indica en la Tabla XXXVIII.

Tabla XXXVIII

$g_{\text{cat}}/g_{\text{alim}}$	% líquido colectado	% producto carbonizado	sp.gr. $60^{\circ}\text{F}/60^{\circ}\text{F}$	°API
0,10	82,4	0,0	0,80 ₂	45,3
0,25	78,2	0,0	0,80 ₀	45,4
0,50	70,2	0,0	0,77 ₀	52,3
0,75	41,0	0,1	0,78 ₀	50,4

En las tablas XXXIX y XL, se indica la composición de los productos de reacción al variar la NATURALEZA DEL CATALIZADOR, utilizando las condiciones óptimas de reacción calculadas anteriormente para el catalizador, B envejecido.

Tabla XXXIX

Influencia de las propiedades texturales de los catalizadores, sobre la composición de la mezcla de hidrocarburos obtenidos en la reacción de craqueo del cetano ($T=500 \pm 10^\circ\text{C}$,
g cat/g alim=0,50)

Catalizador	$S_{\text{esp}}(\text{m}^2/\text{g})$	Acidez(meq/g)	%aromáticos	%olefinas	%saturados
B _{virgen}	304	0,61 ₄	1,4	10,3	88,3
S _{virgen}	140	0,15 ₅	2,4	10,7	86,8
B envejecido	154	0,08 ₅	3,2	5,9	90,8
A7	80	0,12 ₄	1,3	11,1	87,6

Observándose los valores de la Tabla anterior puede comprobarse que las conversiones son practicamente iguales para los tres catalizadores. Esto puede explicarse por la poca respuesta de las parafinas normales al craqueo catalítico. En efecto los n-alcanos, según postula Thomas, sufren un proceso térmico que los transforma en olefinas (fase lenta). Estas, se descomponen inmediatamente en presencia de los catalizadores. Debido a esta facilidad de descomposición, la conversión es independiente de la acidez y la S_{esp} , bastando nequeños valores de ésta para producir el proceso de descomposición de olefinas en gases. Análogas conclusiones se desprenden de la Tabla XL.

Tabla XL

Influencia de las características estructurales de los catalizadores sobre diversas propiedades industriales.

Catalizador	sp.gr.60°F/60°F	°API	Punto de anilina	I.D.
B _{virgen}	0,77 ₁	52,0	82	93,0
S _{virgen}	0,76 ₁	54,4	81	96,5
B envejecido	0,77 ₀	52,3	81	93,0
A7	0,78 ₃	49,2	85	91,0

I X

REACCIONES DE

CRAQUEO DE GAS - OIL

IX.1.- INTRODUCCION

La principal aplicación del craqueo catalítico, en la industria del refino, se encuentra en la conversión de hidrocarburos de alto punto de ebullición, en gasolinas. Como alimentación se puede utilizar una amplia gama de fracciones que van, desde las naftas pesadas (p.e. 140-250 °C), a los crudos reducidos. No obstante, la principal alimentación a las plantas de craqueo catalítico, suele estar formado por fracciones del tipo gas-oil. Este proceso desplazó rápidamente al térmico por motivos económicos: un mayor porcentaje de gasolinas (productos de alto valor) y una menor proporción de fuel-oil (de poco valor). Asimismo se obtienen gases olefinicos que son recuperados y purificados, para su posterior utilización. En el craqueo catalítico, sin embargo, se produce coque, que se deposita sobre el catalizador, disminuyendo su actividad. Este coque es posteriormente quemado, regenerándose el catalizador, y aprovechándose el calor de combustión como fuente de energía industrial.

Las reacciones que tienen lugar en el proceso, así como los catalizadores utilizados en el mismo ya han sido estudiados en la parte teórica de esta Memoria, (apartado I), por lo cual no serán comentadas aquí limitándonos al estudio de las variables de operación y productos obtenidos en el craqueo catalítico de los gas-oils.

1.1. PRODUCTOS OBTENIDOS EN EL CRAQUEO CATALITICO

Los principales productos obtenidos en el craqueo catalítico son:

a) Gases olefínicos que pueden ser utilizados en polimerizaciones o en la obtención de gasolinas sintéticas de elevado índice de octano (I.O. > 100)

b) Gasolinas de craqueo ("cracking"), ricas en olefinas y con elevado I.O.

c) "Cycle-oil" o gas-oil de reciclo, que es devuelto al reactor para su total conversión.

a) Gases de craqueo

Al hablar de los catalizadores empleados en el craqueo catalítico, hemos visto que los gases producidos son sumamente ricos en propileno ($C_3^=$), propano (C_3), butilenos ($C_4^=$) y butano ($n-C_4$), dependiendo la proporción de estos de los catalizadores utilizados, como se indica en la Tabla XLI.

Tabla XLI

Distribución de los componentes de los gases de craqueo según el catalizador utilizado. Alimentación 25,6°API; Reciclo 66%

	<u>SiO₂/Al₂O₃</u>	<u>Zeolita XY</u>
Conversión	65,6	73,0
Cock % en peso	7,3	7,4
Gas seco % en peso	3,0	2,9
C ₃ % en volumen	6,2	5,5
C ₃ % en volumen;	2,2	2,2
C ₄ % en volumen	6,7	7,8
C ₄ % en volumen	5,9	8,1
Gasolina % en volumen	50,4	55,4

b) Gasolina de craqueo

La gasolina debutanizada de punto final 195°C (390°F), tiene un factor de caracterización, K_{UOP}, de aproximadamente 11,5, independientemente del porcentaje de conversión y de la alimentación. La densidad API varía entre 51 y 53°API (0,775 a 0,767 g/cm³).

El número de octanos de la gasolina depende fundamentalmente de la temperatura de reacción y poco del resto de las variables de operación. La relación catalizador alimentación afecta muy ligeramente al I.O. No obstante se ha comprobado experimentalmente que alimentaciones con bajo factor de caracterización producen gasolinas con mayor índice de octano (de una a tres unidades), mientras que alimentaciones con alto contenido en azufre o alto punto de ebullición reducen ligeramente el I.O.

c) "Cycle-oil o Gas-oil de reciclo"

Normalmente tiene igual o menor densidad API que la alimentación. Cuanto mayor es la conversión, menor es el factor de caracterización, y menor es el intervalo de destilación, ASTM. Los valores normales de dicho intervalo son los que se indican seguidamente

ASTM(D-86)	°C
Punto inicial	200-232
10%	230-271
50%	268-335
90%	305-400
Punto final	330-440

El índice Diessel (I.D.), que nos indica la calidad de ignición del "cycle-oil" disminuye a medida que aumenta la conversión, debido a la disminución del K_{UOP} , por el aumento del contenido de aromáticos.

1.2. VARIABLES DE OPERACION

a) Velocidad espacial

Es la relación entre el volumen (o peso) de producto que entra al reactor por unidad de tiempo, y al volumen (o peso) del catalizador existente en la zona de reacción. Un aumento de la velocidad espacial, F/W , origina una disminución en la conversión, y por lo tanto una disminución en la severidad del proceso.

b) Alimentación

La alimentación más deseada para este proceso será aquella que produzca el máximo de gasolina y el mínimo

de cock. Así, según vimos al tratar de la reactividad de los distintos tipos de hidrocarburos, los productos más interésantes serán los nafténicos (cicloparafinas), de menor interés los hidrocarburos parafínicos normales, y perjudiciales los aromáticos. Según Reif, Kress y Smith (81), las propiedades que afectan al rendimiento son: la temperatura, la distribución de los diferentes tipos de hidrocarburos en la alimentación, la concentración de azufre total y el nitrógeno básico.

En general podemos decir que (operando sin reciclo):

i) Un aumento en la temperatura media de ebullición aumenta el rendimiento de todos los productos, pero no influye en el I.O. de la gasolina obtenida, y origina una mayor producción de cock.

ii) Un aumento en el porcentaje de átomos de carbono de las cadenas parafínicas unidas a los anillos aromáticos, incrementa la producción de cock, manteniendo constante la de gasolina (82).

iii) Un aumento del contenido en azufre tiende a bajar la susceptibilidad de las gasolinas al plomo tetraetilo. Es un veneno para los catalizadores utilizados en el proceso.

iv) La presencia de nitrógeno básico en la alimentación, origina una disminución en el rendimiento en gasolina, un aumento en el porcentaje de cock y constituye un veneno irreversible para los catalizadores.

c) Presión y temperatura

Se opera en general a presiones próximas a la at-

mosférica, en todos los procesos. Un aumento de la presión lleva consigo un aumento de la conversión. Sin embargo, un incremento de la presión hace disminuir el porcentaje de olefinas en los gases y rebaja el I.O. de la gasolina obtenida.

El aumento de temperatura origina un aumento de la conversión, de la cantidad de gas obtenida, del carácter olefínico de los mismos y del I.O. de la gasolina (aunque este último en menor grado). (83).

Debido al gran desarrollo industrial del proceso de craqueo catalítico, existen en la actualidad gran número de procesos patentados por las compañías, tanto en lecho móvil como en lecho fluidizado y cuya descripción detallada se sale de los límites de esta Memoria. Una información sobre los procesos actualmente en uso puede encontrarse en "1970 REFINING HANDBOOK" Hydrocarbon Processing, Septiembre 1970.

IX.2.- CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS A CRAQUEAR

En las experiencias de craqueo de gas-oil, hemos utilizado en esta Memoria dos gas-oils diferentes. El primero, al que denominaremos G.O.-I, es un gas-oil ligero, y el segundo, al que denominaremos G.O.-II, es uno más pesado y de menor K_{UOP} .

Las características de ambos gas-oils aparecen indicadas en las Tablas XLII y XLIII, pudiéndose apreciar las diferencias entre uno y otro.

Tabla XLII
Características del G.O.-I

Densidad 15°C (60°F), D287	0,8143
°API 15°C (60°F)	42,25
% de azufre, D 129	0,11
Indice de cetano calculado	62,5
Indice Diessel	57,5
Viscosidad cinemática (100°F), D2515	2,1 cst
Punto de anilina, D 611	68°C
K _{UOP}	12,1

Destilación (D-86)

Punto inicial	179°C
10%	206°C
50%	243°C
90%	286°C
Punto final	309°C
% total recogido	98
% residuo	1,8
% pérdida	1,2
Me.A.B.P.	260°C

Análisis F.I.A.(D-1319)

% de hidrocarburos aromáticos	16,1
% de olefinas	2,4
% de hidrocarburos saturados	81,5

Tabla XLIII
Características del G.O.II

Densidad 15°C (60°F), D 1287	0,8332
°API (60°F)	38,3
% de azufre D 1552	0,50
Indice de cetano calculado	56,5
Indice Diessel	60,2
Viscosidad cinemática, 100°F, D 445 ...	2,90 cst
Punto de anilina, D 511	69,6°C
K _{UOP}	10,9

Destilación (D-86)

Punto inicial	185°C
10%	217°C
50%	269°C
90%	328°C
Punto final	352°C
% total recogido	98,5
% residuo	1,3
% pérdida	0,2
He.A.B.P.	268°C

Análisis F.I.A.(D-1319)

% de hidrocarburos aromáticos	16,6
% de olefinas	3,1
% de hidrocarburos saturados	80,3

IX.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS

Como primer paso en nuestro estudio del craqueo catalítico de gas-oil tipo con ortofosfatos de aluminio como catalizadores, nos propusimos estudiar la influencia de la temperatura sobre la conversión. Las curvas de destilación ASTM D 86 de las gasolinas de craqueo catalítico y de los gas-oil de recicló aparecen en las Figs. 45 y 46 respectivamente. Los valores obtenidos por las temperaturas de ebullición medias, aparecen indicados en las Tablas XLIV y XLV.

Tabla XLIV

Temperaturas medias de ebullición de las gasolinas de craqueo catalítico. G.O.-I (Cat. A7, g cat/g alim=0,25, $Q_{alim}=1$ ml/80seg)

T de craqueo °C	t _{50%} ASTM °C	He. A. B. P. °C	V. A. B. P. °C	M. A. B. P. °C
<330	-----AUSENCIA DE CRAQUEO-----			
360	168	150	150	150
400	172	171	171	171
500	137	133	133	133
500(*)	150	137	137	137
≥600	----- CRAQUEO TÉRMICO -----			

(*) El craqueo térmico origina a esta temperatura un 4,5% de conversión a gasolinas.

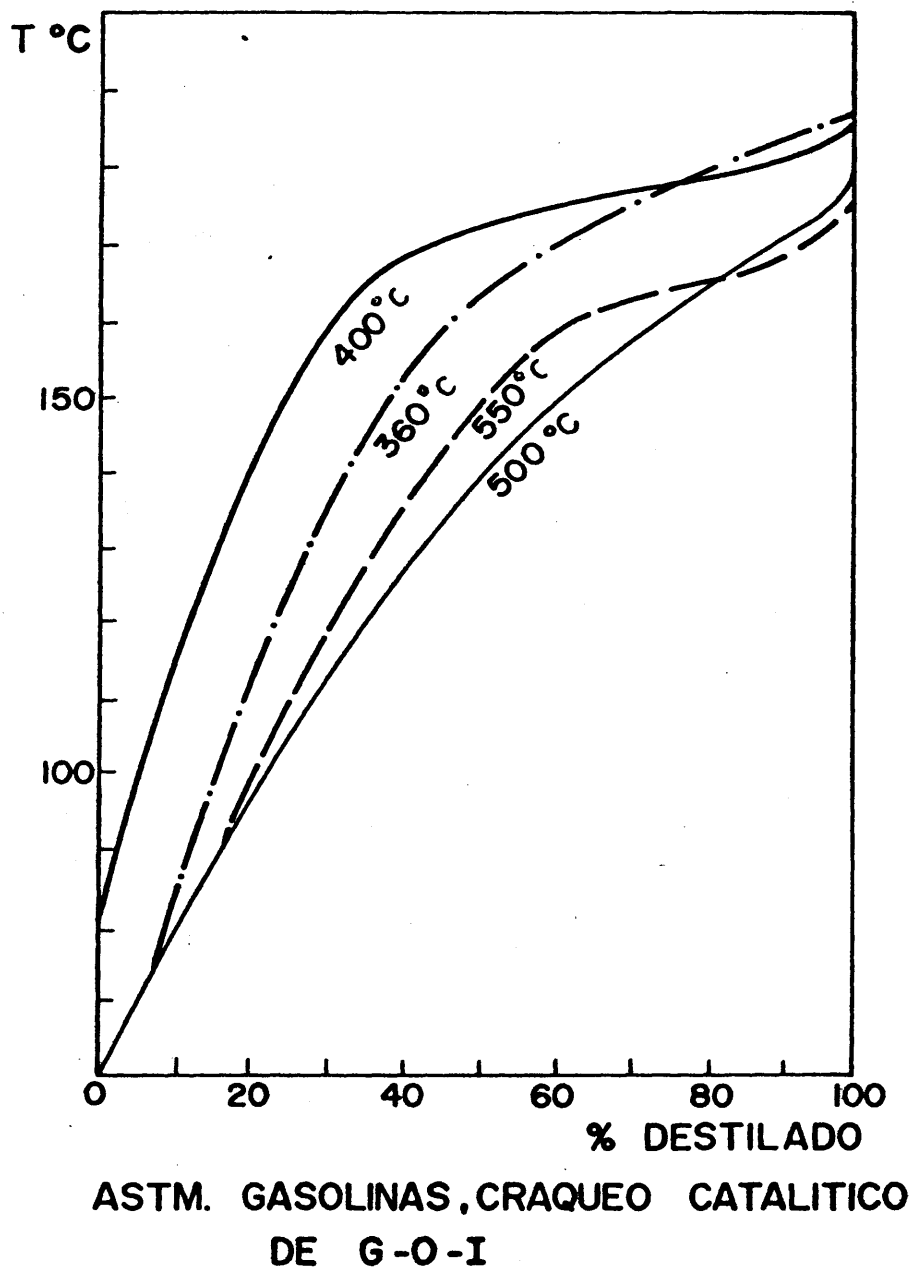
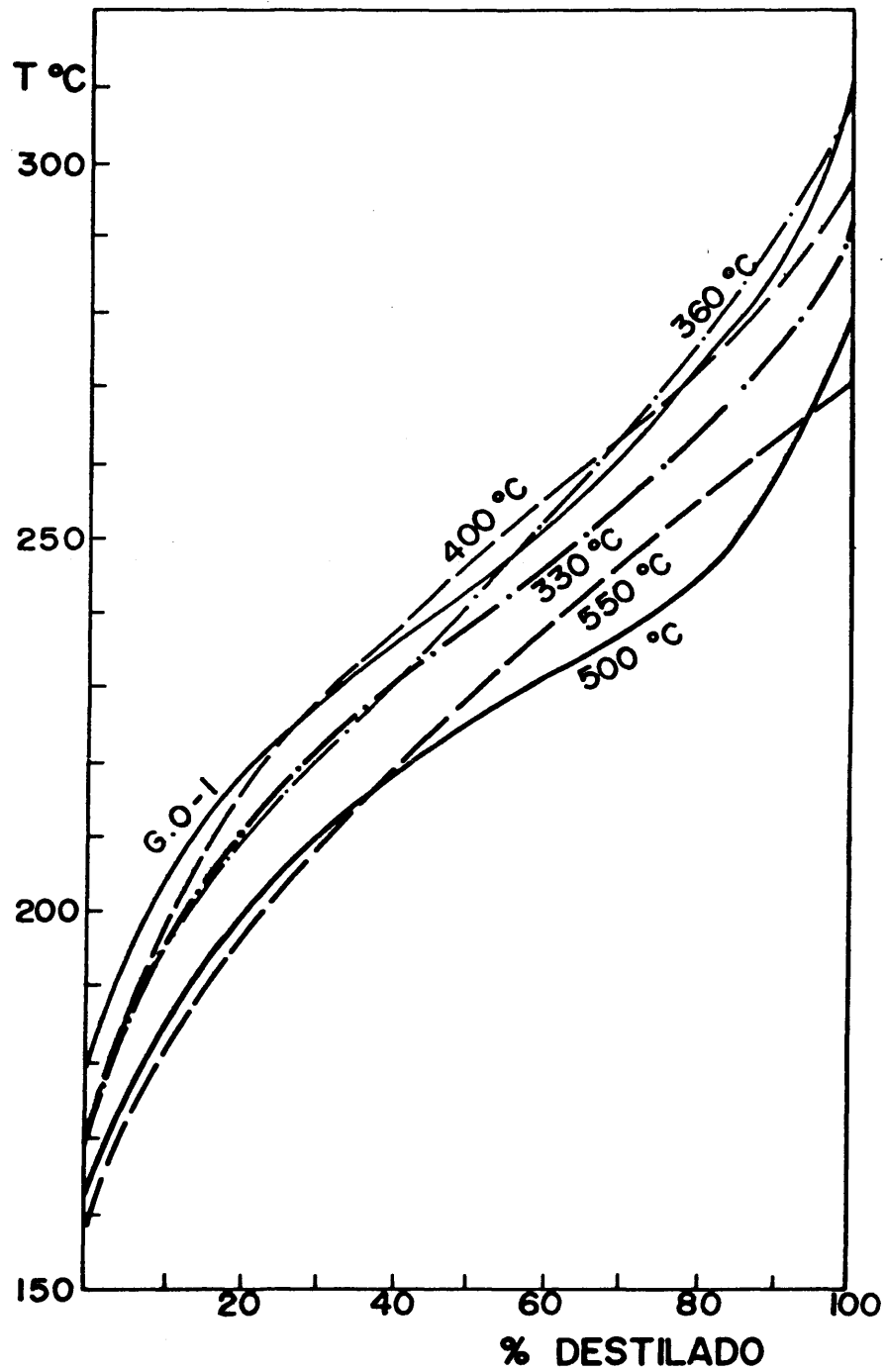


Fig. 45



ASTM. G.-O. DE RECICLO
CRAQUEO CATALITICO, G.O.-I

Fig. 46

Tabla XLV

Temperaturas medias de ebullición de los gas-oils de reciclado, del craqueo catalítico del G.O. -I

(cat A7, g cat/g alim=0,25, $Q_{alim}=1$ ml/80seg)

T de craqueo °C	t50%ASTM °C	Me.A.B.P. °C	V.A.B.P. °C	W.A.B.P. °C
330	239	238	238	238
360	245	242	243	244
400	247	246	247	248
500	225	221	222	223
550	225	221	222	223
>600	----- CRAQUEO CATALITICO -----			

Puede apreciarse en la Fig. 46 y en la Tabla XLV, que todos los gas-oils obtenidos poseen unas propiedades muy parecidas entre sí, en lo que se refiere a las curvas de destilación. Por otra parte, sus curvas ASTM son muy parecidas a la del gas-oil de partida (G.O.-I). Las gasolinas, por el contrario, se van haciendo más ligeras a medida que aumenta la temperatura de operación, a igualdad de las demás condiciones (Fig. 45, Tabla XLIV).

Se observa, asimismo, que para temperaturas iguales o inferiores a 330°C, sólo se produce un ligero craqueo que da lugar a una pequeña porción de gases y a una pequeña disminución en las temperaturas medias de ebullición, comparadas con las del gas-oil de partida. A temperaturas superiores a 600°C, el craqueo térmico predomina sobre el catalítico, por lo que no hemos superado en nuestras experiencias dichas temperaturas.

En las Tablas XLVI y XLVII, la variación con la

temperatura de las diversas propiedades, se indica tanto para las gasolinas como de los gas-oil de reciclo obtenidos.

Tabla XLVI

Influencia de la temperatura sobre diversas características de las gasolinas obtenidas (Cat A7, $g_{cat}/g_{alim}=0,25$, $Q_{alim}=1$ ml/80seg)

T de craqueo °C	sp.gr.60°F/60°F	°API	K _{UOP}	Punto de anilina °C
360	0,79 ₇	47,6	11,7	45
400	0,82 ₉	41,0	11,5	50
500	0,80 ₃	44,7	11,3	46
550	0,81 ₅	42,1	11,2	35

Tabla XLVII

Influencia de la temperatura sobre diversas características de los gas-oils de reciclo obtenidos. (Cat A7, $g_{cat}/g_{alim}=0,25$, $Q_{alim}=1$ ml/80seg)

T de craqueo °C	sp.gr.60°F/60°F	°API	K _{UOP}	Punto de anilina °C	μ cst	I.D.
330	0,81 ₉	41,2	11,9	68	1,98	63,5
360	0,84 ₆	35,4	11,7	63	2,07	51,5
400	0,83 ₁	38,7	11,8	62	2,30	55,3
500	0,87 ₂	30,8	11,3	46	1,86	53,3
550	0,86 ₃	32,5	11,3	42	1,68	35,0
G.O.I.	0,81 ₃	42,4	12,1	68	2,09	57,5

En la Tabla XLVI puede observarse que el K_{UOP} de

todas las gasolinas de craqueo es, aproximadamente 11,5, como sucede con todos los catalizadores utilizados en este proceso. La densidad no sufre cambios apreciables, mientras que el punto de anilina desciende haciéndose mínimo a la temperatura de reacción de 550°C. Esto nos indica que el principio, la máxima conversión debe aparecer a los 550°C.

En la Tabla XLVII se analiza el efecto de la temperatura sobre una serie de propiedades de los gas-oils de reciclo, comparando estas, al tiempo, con las del G.O. I. Puede apreciarse que tanto la densidad como el K_{UOP} se mantienen en la misma tónica que para las gasolinas. y al igual que en aquellas, el punto de anilina desciende a medida que aumenta la temperatura de reacción. Esto indica un aumento de la conversión a aromáticos con dicha variable. Esto es lógico, y concuerda con lo observado para los hidrocarburos puros (ver Apdos VII y VIII de esta Memoria). El índice Diessel (I.D.), disminuye al aumentar la temperatura de operación, debido a la desaparición de las parafinas (más inestables frente al craqueo catalítico), y al aumento del contenido en aromáticos (más estables frente al craqueo).

En la Tabla XLVIII, se comparan los valores del K_{UOP} , punto de anilina, y composición de las gasolinas, obtenidas a partir del análisis F.I.A., procedentes del craqueo del G.O.-I, a diferentes temperaturas. Comparando estos parámetros, que son los que nos proporcionan información sobre la composición y naturaleza de los hidrocarburos presentes en la mezcla, puede observarse que, en general, la proporción de aromáticos aumenta al hacerlo la temperatura, lo cual se pone de manifiesto por la disminución del valor del K_{UOP} (mayor contenido en aromáticos), y por la disminución del punto de anilina. Estos resultados se ven confirmados por los valores hallados en el análisis F.I.A.: puede apreciarse una disminución del tanto por ciento de hidrocarburos saturados con la temperatura, y un aumento, por el contrario,

Tabla XLVIII

Variación de la composición hidrocarbonada de las gasolinas de craqueo de G.O.I., con la temperatura de operación.

(Cat A7, $g \text{ cat/g alim} = 0,25$, $Q_{\text{alim}} = 1 \text{ ml/80seg}$)

T de craqueo °C	K_{UQP}	Punto de ani- lina °C	Análisis F.I.A.		
			%satura- dos	%Olefi- nas	%Aromá- ticos
360	11,7	45	62,5	20,0	18,0
400	11,5	51	68,0	11,3	20,6
500	11,3	46	57,5	23,4	18,9
550	11,2	35	36,0	2,2	62,8

del porcentaje de aromáticos lo cual origina un descenso en el punto de anilina, como efectivamente ocurre. Las olefinas disminuyen bruscamente a temperaturas elevadas, ya que con la temperatura son más reactivas y tienden a polimerizarse dando productos de mayor peso molecular, que se incorporan a la fracción del gas-oil.

En la Tabla LIX, se muestra la variación en la composición hidrocarbonada (análisis F.I.A.), de los gas-oils de recicló obtenidos a diferentes temperaturas, comparándola con la composición de la partida.

Puede apreciarse que el gas-oil de partida y el producido en el ligero craqueo originado a 330°C son prácticamente iguales en lo que se refiere a composición hidrocarbonada. Esto va de nuevo de manifiesto al comentar los valores de las Tablas XLV y XLVII. Asimismo puede observarse que la composición se mantiene prácticamente constante al aumentar la temperatura. Este hecho concuerda perfectamente con los resultados que observamos en el craqueo del n-hexadecano (cetano), en los cuales se vió que la composi-

Tabla LIX

Variación de la composición hidrocarbonada de los gas-oils de reciclo, obtenidos en el craqueo catalítico del G.O.I., con la temperatura

T de craqueo °C	% saturados	Análisis F.I.A.	
		% olefinas	% aromáticos
330	81,0	2,5	16,5
360	75,0	5,2	18,9
400	75,2	3,9	20,8
500	75,0	7,4	17,6
550	50,0	8,1	45,3
G.O.I.	81,5	2,4	16,1

ción hidrocarbonada se mantenía prácticamente constante al aumentar la temperatura (Ver apartado VIII.2). Recuérdese que el cetano es uno de los componentes fundamentales de los gas-oils, por lo que el comportamiento de ambos ante el craqueo catalítico ha de ser parecido.

Finalmente, en la Fig. 47, se muestra la variación con la temperatura del tanto por ciento en volumen de gasolina obtenida, referida a volumen de alimentación. Puede apreciarse un máximo muy acusado a $550 \pm 10^\circ\text{C}$, pasado el cual la curva empieza a descender al aumentar la pirólisis del gas-oil por efecto de las elevadas temperaturas.

De los resultados anteriormente expuestos se puede deducir que la temperatura óptima para el craqueo catalítico (con el catalizador A7), es de $550 \pm 10^\circ\text{C}$, manteniendo constantes los siguientes valores de las diferentes variables técnicas del proceso:

Velocidad espacial = $0,041 \frac{\text{g.alim/seg}}{\text{g.cat.}}$

Caudal de alimentación = 1 ml/80 seg

Relación g.cat/g.alim=0,248

Flujo de gas nortador utilizado en el
arrastre = $1 \text{ cm}^3/5 \text{ seg.}$

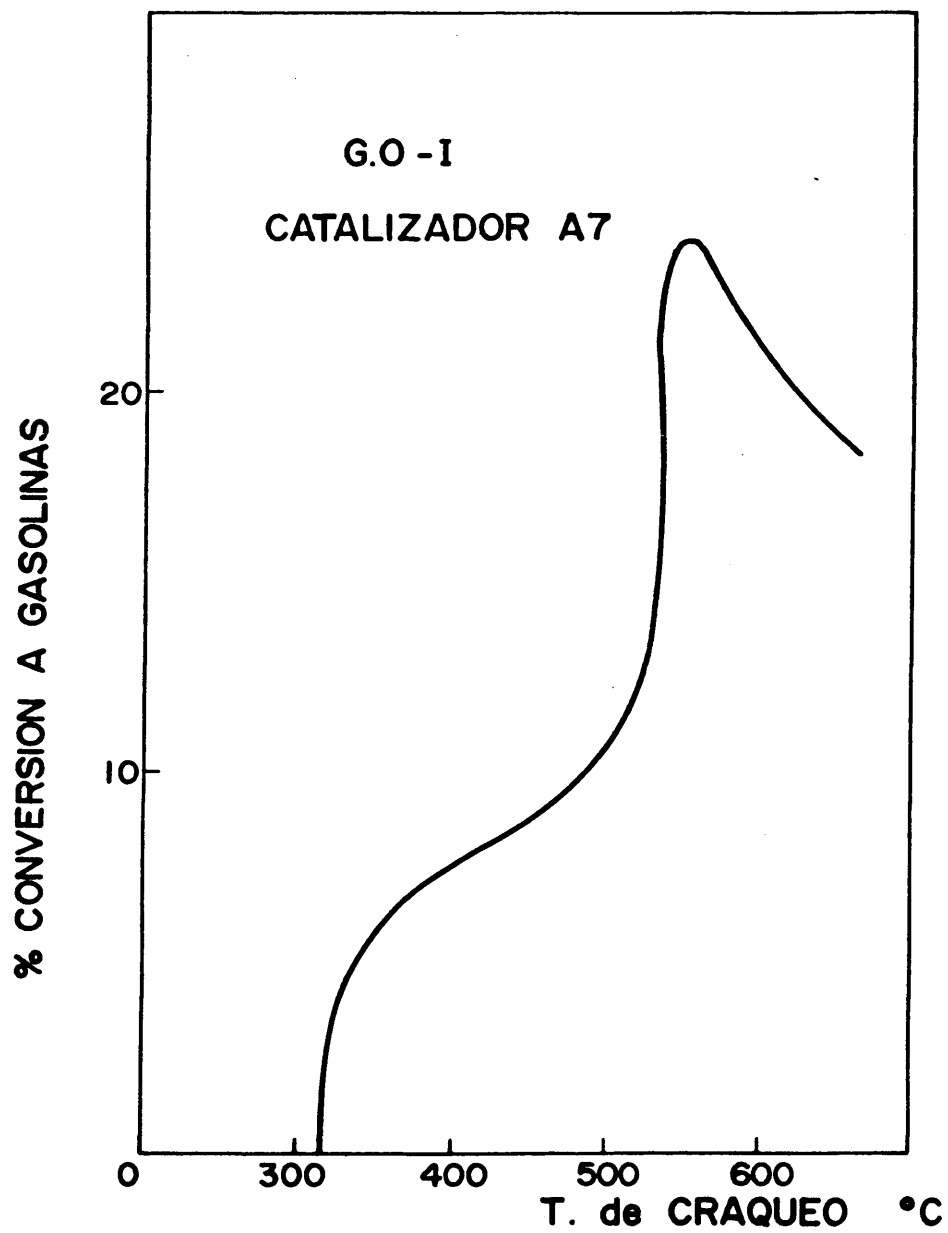


Fig. 47

La temperatura de trabajo coincide con la utilizada por otros autores con diferentes catalizadores (75,84 y 85), si bien este valor de la velocidad espacial utilizado por nosotros (debido al diseño del reactor) es ligeramente inferior al de aquellos.

Con objeto de determinar la influencia del volumen de alimentación al reactor, se han realizado experiencias, a la temperatura óptima calculada ($550 \pm 10^\circ\text{C}$), variando la relación g.cat/g.alim, manteniendo constante el caudal de alimentación (1 ml/80 seg), y el flujo de arrastre de nitrógeno ($1 \text{ cm}^3/5 \text{ seg}$). Los resultados obtenidos para las gasolinas y gas-oils de distintas propiedades aparecen en las Tablas L y LI, respectivamente.

Tabla L

Influencia de la relación g.cat/g.alim, en las propiedades de las gasolinas obtenidas en el craqueo catalítico del G.O.-I. (Cat.A7, T de reacción= $550 \pm 10^\circ\text{C}$, $Q_{\text{alim}}=1 \text{ ml}/80 \text{ seg}$)

$\frac{\text{g.cat.}}{\text{g.alim}}$	Me.A.B.P. $^\circ\text{C}$	$^\circ\text{API}$	K_{UOP}	P.de ani lina $^\circ\text{C}$	Análisis F.I.A.		
					%saturados	%Olefinas	%aromáticos
0,20	166	49,2	11,7	38	49,5	3,0	47,5
0,25	137	49,5	11,2	35	36,0	2,2	62,8
0,30	169	47,6	11,8	39	52,9	24,2	22,9

De los datos expresados en la tabla anterior puede deducirse que la relación óptima de g.cat/g.alim es 0,25. A ella corresponde la gasolina de menores Me.A.B.P., K_{UOP} y punto de anilina (menor contenido en parafinas). Conclusiones análogas puede deducirse de los datos indica-

cados en la Tabla LI.

Tabla LI

Influencia de la relación g.cat/g.alim, en los gas-oils de reciclo provenientes del craqueo catalítico del C.O.I.

(Cat.A7, T de reacción=550 \pm 10°C, Q_{alim}=1 ml/80seg)

$\frac{g.cat}{g.alim}$	Me.A.B.P. °C	°API	K _{UDP}	Punto de ani- lina °C	Análisis F.I.A.			
					%satu- rados	%ole- finas	%aro- mat.	µcst
0,20	215	35,6	11,2	56	66,2	6,2	27,5	2,3
0,25	221	38,4	11,2	42	50,0	5,7	45,3	1,7
0,30	217	34,0	11,4	57	46,2	16,9	36,8	1,8

En la Tabla LII, se muestra la influencia de la relación g.cat/g.alim, sobre el tanto por ciento de conversión a gasolinas, referido al volumen total de alimentación. Puede observarse que la máxima conversión corresponde a la relación g.cat/g.alim. = 0,25.

Tabla LII

Influencia de la relación g.cat/g.alim sobre la conversión a gasolinas, en el craqueo catalítico del C.O.I.

(Cat.A7, T de reacción=550 \pm 10°C, Q_{alim}=1 ml/80seg)

$\frac{g.cat}{g.alim}$	%conversión a gasolina(200°C de P.F.
0,20	13
0,25	24
0,30	12

En la Tabla LIII, se analiza la influencia de la velocidad espacial sobre diversas propiedades de las fracciones obtenidas.

Tabla LIII

Influencia de la velocidad espacial sobre las características de las fracciones líquidas obtenidas en el craqueo catalítico del G.O.-I. (Cat.A7; $\frac{g.cat}{g.alim}=0,25$; T de reacción = $550 \pm 10^\circ C$; $Q_{alim}=1ml/80seg$)

Veloc.esp. g.alim/seg g.cat	He.A.B.P. °C	K _{UOP}	Análisis F.I.A.			
			%saturados	%olefinas	%aromat.	°API
GASOLINA						
0,041	150	11,2	36,0	2,2	62,8	42,1
0,033	137	11,7	41,0	12,7	46,2	49,2
GAS-OIL DE RECICLO						
0,041	221	11,2	50,0	5,7	45,3	32,5
0,033	215	11,3	66,8	7,3	25,8	35,6

No era factible operar a F/W mayores, debido al diseño de nuestro reactor.

Analizando los valores de la tabla anterior puede deducirse que la velocidad espacial óptima corresponde al valor de $0,041(g.alim/seg)/(g.cat)$.

Esta aseveración viene confirmada por los resultados obtenidos para la conversión a gasolinas y que se resumen en la Tabla LIV.

Tabla LIV

Influencia de la velocidad espacial sobre la conversión a gasolinas, referida al % en volumen de alimentación.

(Cat.A7, g.cat/g.alim=0,25, T reacción=550 \pm 10°C

Velocidad espacial, F/W $\frac{g.alim/seg}{g.cat.}$	%de conversión a gasolinas
0,041	24,0
0,033	12,7

En resumen, a la vista de los resultados obtenidos en el craqueo del G.O.-I, utilizando el catalizador A7, podemos afirmar que las condiciones óptimas de reacción son las siguientes:

Temperatura de reacción 550 \pm 10°C
 Caudal de alimentación 1 ml/80seg
 Velocidad espacial 0,041 $\frac{g.alim/seg}{g.cat}$
 Relación g.cat/g.alim 0,25

Para estas condiciones óptimas de operación, la gasolina obtenida (de 200°C de P.F.), nosea un I.O. claro Research de 89.

La objeto de estudiar la influencia de la naturaleza del catalizador y de sus propiedades texturales sobre la conversión, se sometieron a craqueo catalítico diversas muestras de gas-oil, utilizando los catalizadores denominados B (obtenido en medio de óxido de etileno), y S (obtenido en medio amoniacoal). Los resultados obtenidos con estos catalizadores han sido comparados con los obtenidos con el

Compuesto A7 (Tabla LV)

Tabla LV

Influencia de la naturaleza del catalizador sobre las propiedades de las fracciones líquidas obtenidas en el craqueo catalítico del G.O.-I. (g.cat/g.alim=0,25; t de reacción = $550 \pm 10^\circ\text{C}$, $Q_{\text{alim}}=1\text{ml}/80\text{seg}$)

Catalizador	Me.A.B.P. °C	°API	K _{UOP}	Análisis F.I.A.		
				%saturados.	%olefinas.	%aromáticos
GASOLINA						
B	166	44,3	11,4	42,5	21,1	36,4
S	147	44,1	11,3	39,7	26,4	33,9
A7	137	42,1	11,3	36,0	2,2	62,8
GAS-OIL DE RECICLO						
B	230	32,8	11,2	63,9	3,1	22,9
S	211	32,7	11,1	68,8	5,6	25,6
A7	211	32,5	11,2	50,0	5,7	45,3

En la Tabla LVI se muestra la influencia de las propiedades texturales de los catalizadores (superficie específica, volumen acumulado de poros y acidez), sobre la conversión a gasolina y sobre el tanto por ciento de productos carbonizados.

De los resultados expuestos en las Tablas LV y LVI, se deduce el hecho sorprendente, a primera vista, de que el catalizador envejecido A7 es el que origina mayor conversión. Esto puede explicarse si se analizan las curvas de tamaño y distribución de poros de los catalizadores B y A7

Tabla LVI

Influencia de las propiedades texturales de los catalizadores sobre la conversión a gasolina y sobre la carbonización
(g.cat/g.alim=0,25; T de reacción=550 \pm 10°C, Q_{alim}=1ml/80 seg)

Catalizador	S _{esn} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	Acidez total (meq/g)	%conv. gasol.	%carb.
B	304	0,4836	0,614(*)	17	1,18(**)
S	140	0,7990	0,245	10	0,20
A7	80	0,0926	0,124	24	3,52

(Fig. 14 y 18 respectivamente). Puede observarse que si bien el catalizador B, posee un volumen total de poros y una acidez superficial mayores que el A7, sus poros son muy pequeños (máximos a $r_p=10$ y 18 Å). El catalizador A7 posee poros mayores (máximo a $r_p=38$ Å), a los que tienen fácil acceso las moléculas de gas-oil. Por otra parte, aunque el catalizador S, posee poros de gran radio, sufre rápidamente envejecimiento. (Ver apartados X.2 y X.3), con la consiguiente desactivación en cuanto es sometido a reacción durante periodos de tiempo prolongados. El catalizador B, se desactiva, por unidad de tiempo, mucho más rápidamente que el A7, tendiendo ambos compuestos, a tiempo infinito, a la misma actividad catalítica (ver Apartado X.2 de esta Memoria). De todo lo expuesto, parece deducirse que el factor determinante de la actividad catalítica de estas sustancias frente al craqueo del

(*) La acidez de los catalizadores se ha determinado utilizando n-butilamina como base valorante, frente a n-dimetilaminobenceno.

(**) El % de producto carbonizado viene referido al porcentaje de alimentación carbonizada.

gas-oil es el radio de poro. Este ha de ser lo suficiente-
mente grande como para permitir el acceso a los centros ac
tivos del catalizador de las moléculas de gas-oil, compre
nidas en un intervalo de diez a veinte átomos de carbono.

Con objeto de determinar la influencia de las pro
piedades de la carga de alimentación (K_{UOP} , °API y composi
ción hidrocarbonada, especialmente), sobre la conversión y
naturaleza de las gasolinas obtenidas, se sometió a reac-
ción en las condiciones óptimas indicadas, un gas-oil pesa-
do al que se denominó G.O.-II (ver anartado IX.2 de esta
Memoria, donde se describen las propiedades de este gas-oil).
En la Tabla LVII, se muestran las propiedades de las gaso-
linas obtenidas en los ensayos:

Tabla LVII

Influencia de la naturaleza de la carga de alimentación so-
bre las propiedades de las gasolinas obtenidas en el cra-
queo catalítico. (Cat.A7; T de reacción=550±10°C, Q_{alim} =
1 ml/80seg; $q_{cat}/g.alim$ =0,25)

Alimen- tación.	°API	K_{UOP}	Punto de ani- lina °C	Me.A.B.P. °C	Análisis F.I.A.		
					%sat	%olef	%arom
G.O.-I	42,1	11,2	35	137	36,0	2,2	62,8
G.O.-II	52,2	11,8	22(*)	125	39,0	10,0	51,0

Puede apreciarse que la gasolina obtenida en el
craqueo del G.O.-II, es más ligera (mayor densidad API y me

(*) Se realizó enfriando a velocidad constante la mezcla en
el interior de un criostato.

nor H.A.B.P.), lo cual produce una fuerte disminución en el punto de anilina y un aumento en el K_{UOP} . Por lo que respecta a la composición hidrocarbonada, los porcentajes de hidrocarburos saturados son practicamente iguales, aumentando las olefinas y disminuyendo los aromáticos.

En la Tabla LVIII se muestra el efecto de la alimentación sobre la conversión a gasolinas. El G.O.-II, que posee un H.A.B.P. más elevado que el G.O.-I, y que por lo tanto debía originar una mayor conversión, da lugar sin embargo, a un porcentaje menor de gasolinas. Esto es debido al aumento en el contenido de azufre (G.O.-I, 0,11%; G.O.-II 0,5%), que origina siempre una disminución en el rendimiento del proceso y un descenso en la susceptibilidad de las gasolinas al plomo tetraetilo.

Tabla LVIII

Influencia de las propiedades de la alimentación, sobre la conversión a gasolinas. (Cat.A7, T de reacción=550±10°C, g.cat/g.ali.=0,25, Q_{alim} =1 ml/80 seg)

Alimentación	% en volumen de conversión, ref. a la alim.
G.O.-I	24,0
G.O.-II	10,5

Se realizaron, asimismo, ensayos de craqueo catalítico del G.O.-II a distintas temperaturas, con objeto de observar si la temperatura óptima variaba con la alimentación. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla LIX, pudiendo apreciarse que la temperatura óptima corresponde a 550±10°C.

Tabla LIX

Influencia de la temperatura sobre la conversión a gasolinas, en el craqueo catalítico del G.O.-II. (Cat.A7, g.cat./g.alim=0,25, $Q_{alim}=1$ ml/80 seg)

T de craqueo °C	%conv.en vol. a gasolina referido a la alimentación	%de carbonización ref.a peso de prod
500	8,0	0,85
500(*)	10,5	0,85
600	1,0	6,30

(*) El craqueo térmico da lugar a un 5% de conversión, a esta temperatura.

Tabla LX

Influencia de las propiedades texturales de los catalizadores(*) sobre la conversión a gasolinas y las propiedades de estas. (G.O.-II; $Q_{alim}=1$ ml/80seg; g.cat./g.alim=0,25; T de craqueo = $550 \pm 10^{\circ}\text{C}$)

Cat.	%conversión a gasolina	Me.A.B.P. °C	°API	KUOP	Punto de anilina °C	%sat	%olef	%arom
B	12,0	142	54,1	11,9	20(**)	29,6	16,9	41,0
A7	10,5	125	52,5	11,8	22(**)	39,0	10,0	51,0

(*) Ver propiedades texturales de los catalizadores B y A7 en la Tabla LVI

(**) Estas medidas han sido realizadas enfriando la mezcla a velocidad constante en un criostato.

En la Tabla LX, se muestra la influencia de las propiedades texturales de los catalizadores, B y A7, sobre la conversión y propiedades de las gasolinas obtenidas. En ella puede apreciarse que la influencia del catalizador es mucho menor en este caso, siendo prácticamente coincidentes los valores de todas las propiedades ensayadas. En este caso el catalizador B, origina una conversión ligeramente superior al A7, si bien esto puede deberse al error intrínseco de las medidas, ya que estas son medias de tres ensayos de craqueo catalítico.

X

**DESACTIVACION DE
CATALIZADORES**

X.I.- ENVENENAMIENTO REVERSIBLE PRODUCIDO POR DEPOSICION DE CARBON EN EL TRANCURSO DE LA REACCION

En la reacción de craqueo catalítico, igual que en toda reacción catalítica realizada en fase gaseosa, se origina cock que se vá depositando durante el transcurso de la misma sobre la superficie activa del catalizador. Esta deposición de cock lleva consigo una disminución sensible de la actividad catalítica, que obliga a detener el proceso cada cierto tiempo para quemar el carbón depositado y regenerar así el catalizador. Así pues, nos encontramos ante la presencia de un "veneno reversible de catalizadores", ya que una vez quemado este, y eliminado de la superficie activa, deja esta, teóricamente, en las mismas condiciones que al principio y apta para volver a catalizar el proceso. No obstante, esto unicamente sucede en teoría, ya que en la regeneración por combustión del carbón:

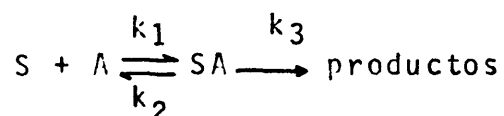


se producen cambios bruscos de temperatura y volumen que llevan consigo alteraciones en la superficie del catalizador; además parte del carbón depositado puede encontrarse ocluido en poros con una forma y tamaño tales que no permiten su posterior regeneración. Por esta causa, parte del carbón queda unido de forma irreversible a la superficie del catalizador, por lo que este, una vez regenerado, NO VUELVE a adquirir la actividad que poseía al principio, si no que ésta va disminuyendo con el número de reacciones y

regeneraciones sucesivas a que es sometido el compuesto.

Este hecho de gran importancia industrial y teórica, ha hecho aparecer en la bibliografía un número creciente de trabajos sobre el particular (69, 86, 87, 88).

Para pequeñas conversiones y pequeños tiempos de reacción, se ha comprobado, para una amplia gama de catalizadores, que la desactivación sigue una ley propuesta por Weisz, Prater y Lago (89,90), que relacione la velocidad de reacción con la variación de la concentración de los centros activos del catalizador con el tiempo (X.1). La ley basada en el siguiente esquema cinético



donde: S = sustrato

A = centro activo

SA= sustrato adsorbido sobre el centro activo.

$$\frac{dn}{dt} = k_3 B_0 \left(\frac{P_s}{P_s + C} \right) \quad (X.1)$$

donde: $\frac{dn}{dt}$ es la velocidad de aparición de productos

B_0 es el número de centros activos por unidad de peso y área.

P_s es la presión parcial del sustrato

$$C = k_2 + k_3 / k_1$$

Sin embargo, la ley falla cuando se pretende aplicar a tiempos de reacción y conversiones relativamente altas. En estos casos las expresiones se complican, dependiendo de la naturaleza del sustrato a craquear. En general, se acenta una ley exponencial para la variación de la cantidad de carbón depositada.

$$C = A t^Y \quad (X.2)$$

en la que γ es un coeficiente que fluctua entre 0,38 y 0,55 en las reacciones de craqueo de gas-oil (91, 92), y entre 0,44 y 0,9 para reacciones de dealquilación de alquilaromáticos (90, 93); A es una constante; y t el tiempo de reacción, expresado en segundos.

Posteriormente se relaciona la actividad del catalizador a una temperatura y presión determinadas (definidas como relación entre las velocidades de reacción en un tiempo t, y en el tiempo cero), con la deposición de carbón. Se llega así a expresiones sumamente complejas que hacen muy difícil la elaboración de resultados (94).

A la vista de estos antecedentes bibliográficos nos hemos propuesto abordar el problema del envejecimiento de los ortofosfatos de aluminio tipo "claro transparentes", en la reacción de craqueo catalítico de p-cimeno. El problema se ha enfocado, inicialmente, viendo como varían las propiedades texturales y de acidez de los catalizadores. Las superficies específicas, forma, tamaño y distribución de poros se han determinado a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, a la temperatura del nitrógeno líquido, siguiendo el procedimiento de Brunauer, Emmett y Teller. Quizás por lo tedioso del procedimiento no se encuentran demasiados antecedentes bibliográficos (10, 31), para el estudio del envejecimiento, a través de la evolución de los sistemas porosos de compuestos sólidos. Asimismo, se ha realizado un estudio de la influencia de la naturaleza del producto a craquear sobre la carbonización y se ha comprobado la variación de la conversión total con el tiempo.

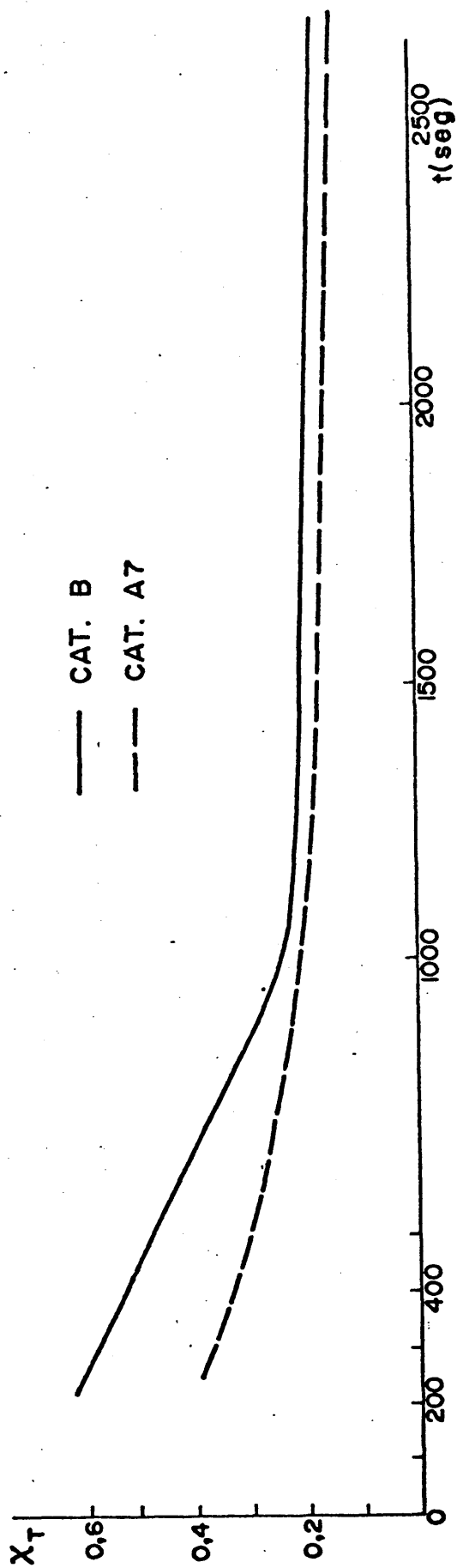
X.2.- DESACTIVACION DEL CATALIZADOR, POR DEPOSICION DE CARBON, EN FUNCION DEL TIEMPO

Se han realizado ensayos de desactivación de los distintos catalizadores, tanto a macroescala como a microescala, operando a un W/F de 425 g.cat/g.alim/seg. y a una temperatura de 600°C. Los resultados obtenidos aparecen en las Figs. 48 y 49.

En la Fig. 48 se muestra la desactivación de los dos catalizadores obtenidos en medio de óxido de etileno, B y A7, pudiendo apreciarse que para tiempos infinitos los dos catalizadores presentan la misma actividad catalítica. Conclusiones semejantes se deducen del comportamiento de dichos catalizadores en los ensayos a macroescala (Fig.49). El catalizador obtenido en medio amoniacal, S, origina con versiones inferiores en todo momento al catalizador B e in cluso al catalizador envejecido A7.

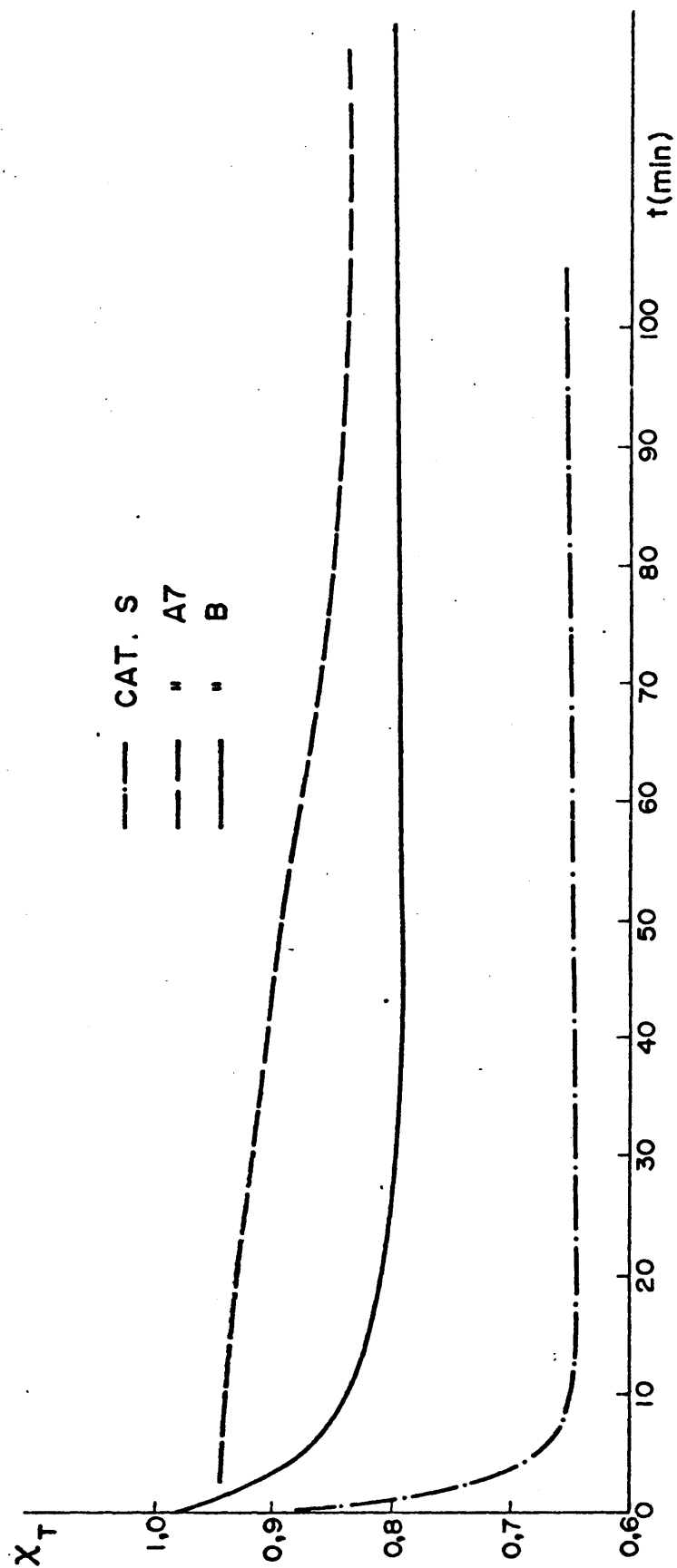
Asimismo se puede comprobar que el catalizador envejecido, A7, es el menos sensible a la desactivación (curva de menor pendiente), por lo que puede ser considera do como un catalizador de actividad prácticamente constante e insensible a la carbonización.

Parece ser que la propiedad fundamental que regula la actividad catalítica de este tipo de proceso, es la superficie específica de los catalizadores íntimamente ligada con los sistemas porosos. Este hecho está de acuerdo



ENVENENAMIENTO POR CARBONIZACION MICROESCALA

Fig. 48



ENVENENAMIENTO POR CARBONIZACION MACROESCALA

Fig. 49

con las conclusiones a que llegan otros autores (87, 95), utilizando otros tipos de catalizadores, especialmente $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. La fuerza ácida de los centros activos ejerce una acción menos acusada en la actividad catalítica, observación de la que ya existen precedentes bibliográficos (31).

X.3.- ENVEJECIMIENTO DE LOS ORTOFOSFATOS DE ALUMINIO EN REACCIONES DE CRAQUEO DE p-CIMENO

3.1. NOMENCLATURA DE LOS ORTOFOSFATOS ENVEJECIDOS

Se ha partido de tres ortofosfatos de aluminio que, obtenidos en diferentes medios, presentan diferente actividad y propiedades extructurales frente al craqueo catalítico. Estos compuestos, denominados B (gelificado en medio de óxido de etileno), S (en medio amoniacaal a pH controlado), y A7 (en medio de óxido de etileno, pero muy envejecido), han sido utilizados en cincuenta reacciones y regenerados otras tantas veces. Después de sufrir este tratamiento son denominados BR, SR y A7R respectivamente.

Asimismo, se ha estudiado en los tres compuestos originales, citados anteriormente, el envenenamiento por deposición de carbón, en el transcurso de una reacción de craqueo de p-cimeno, operando a un W/F de 425 g.cat/g. alim/seg v a una temperatura de $550 \pm 10^\circ\text{C}$. Se obtienen de esta forma dos nuevas series de compuestos: las denominadas C y E. La primera resulta de someter a los catalizadores originales a un tiempo aproximado de dos minutos de reacción, en cuyo período se deposita sobre los mismos, aproximadamente, un 6% de carbón en peso (referido a peso de catalizador). La serie E corresponde a los compuestos sometidos a un tiempo de reacción infinito (varias horas), con lo que se supone (ya que sólo tiene lugar el proceso térmico), que la desactivación por deposición de carbón

ha sido completa.

3.2.-DETERMINACION DEL CONTENIDO EN AlPO_4

Primeramente se realizó la determinación del contenido en AlPO_4 al objeto de conocer el envejecimiento ouf-mico, dato que nos pareció de sumo interés para conocer el envejecimiento de estos catalizadores.

El análisis cuantitativo del contenido en AlPO_4 se realizó por vía espectrocolorimétrica siguiendo uno de los procesos descritos en la bibliografía (96). Se calcinaron en una estufa, a 140°C , durante tres días muestras de los catalizadores B, BR, S, SR y A7, pesándose después dichas muestras en una balanza de precisión. Seguidamente se añadió a cada una de ellas 10 ml de solución de HCl al 20% en volumen, con objeto de lograr la disolución total del AlPO_4 presente en las mismas. Una vez realizada esta, se diluyeron las muestras tres veces a la décima parte, con agua bidestilada y desionizada. Posteriormente se realizaron dos diluciones más, una a la mitad y otra a la quinta parte. Mediante estas diluciones se pasa de una cantidad $G \cdot \text{PO}_4 / \text{AlPO}_4$ g (donde G es el peso en gramos de AlPO_4 presente en la muestra) de fosfato teórico, en 10 ml, a una concentración de $(G \cdot \text{PO}_4 / 4 \cdot \text{AlPO}_4) 10^{-4}$ g/ml.

Seguidamente se procedió a la obtención del complejo fosfomolibdico (azul de molibdeno), a cuyo fin se prepararon las siguientes disoluciones (*):

Solución I.- Solución acuosa de HCl al 36% en volumen.

Solución II.- Solución de $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$ al 25%

(*) Todas las soluciones se prepararon con reactivos de pureza analítica, y el agua utilizada fué bidestilada y desionizada.

Solución III.- Solución de SnCl_2 , al 2% en etilenglicol

La preparación de las soluciones de azul de molibdeno para la determinación cuantitativa del $\text{PO}_4^{=}$ contenido en las muestras se realizó por adición de las soluciones anteriormente citadas a la disolución problema, en el orden que se indica a continuación:

- i) Se llevan 5 ml de solución problema, a un matraz aforado de 10 ml.
- ii) Se añaden 0,4 ml de "solución I"
- iii) Se añade 1 ml de "solución II"
- iv) Se diluye a 9 ml con agua bidestilada y desionizada.
- v) Se añade una gota de la "solución III"
- vi) Se afora a 10 ml homogeneizándose la mezcla

Las medidas de absorbancia se realizaron a los treinta minutos de aforar, escogiéndose la longitud de onda de 715 $\text{m}\mu$ la cual presenta un coeficiente de extinción molar de $1,8 \times 10^4$. Todas las experiencias fueron realizadas en un espectrofotómetro U.V. -visible Perkin-Elmer modelo 124. En la Fig. 50 se muestra la curva patrón realizada con disoluciones tino de fosfato, que fueron obtenidas de forma análoga a la descrita para las muestras desconocidas. La curva se construyó representando absorbancias frente a concentraciones de $\text{PO}_4^{=}$, en n.n.m., obteniéndose una recta de acuerdo con la ecuación de Lambert-Beer

$$\log \frac{I}{I_0} = A = a.b.c$$

En la Tabla LXI los valores medios obtenidos para los catalizadores a partir de tres experiencias.

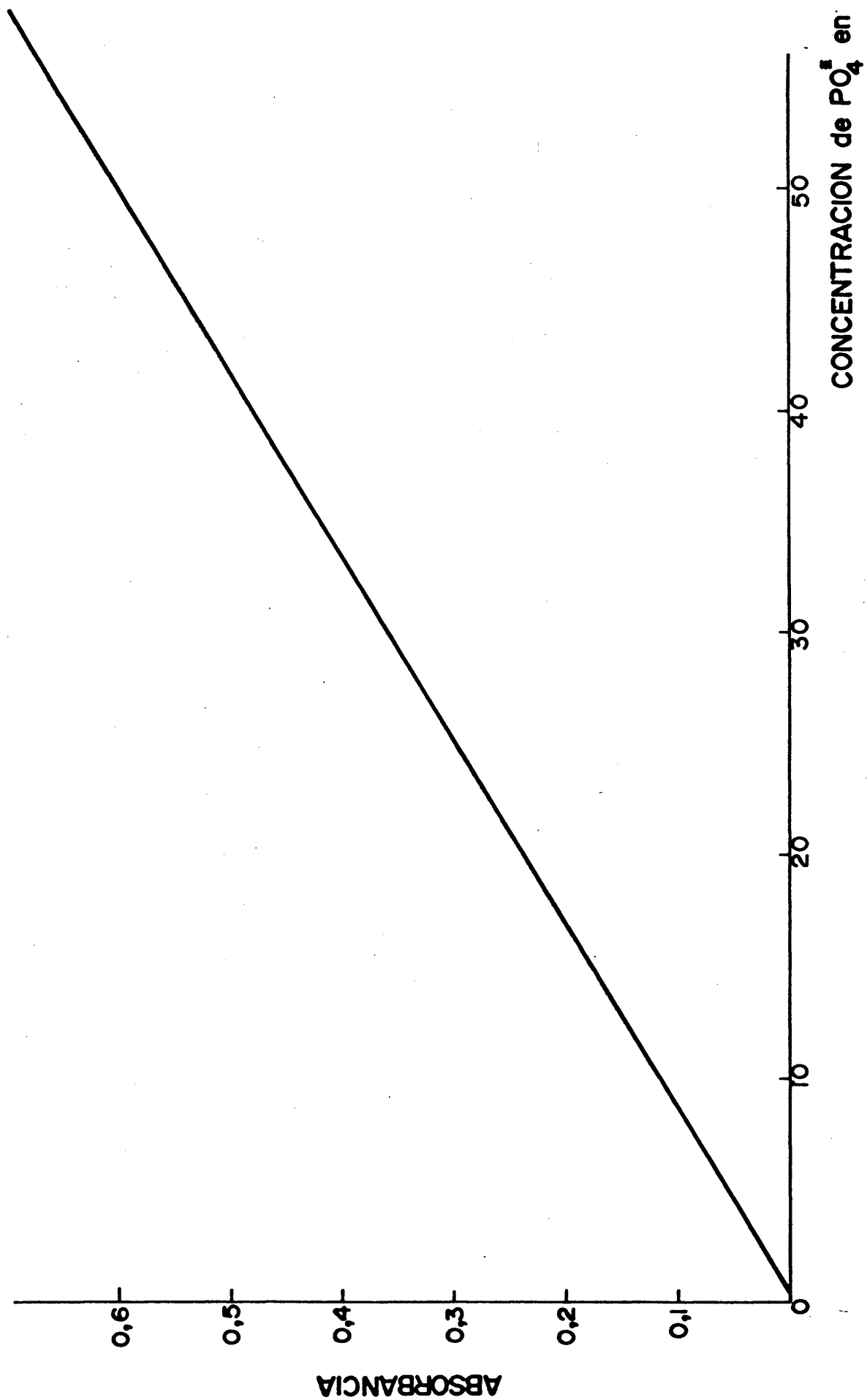


Fig. 50

Recta patrón de la valoración del AlPO_4

Tabla LXI
Porcentaje de ortofosfato de aluminio

Catalizador	Absorbancia	g. AlPO_4 teor.	g. AlPO_4 exp.	% AlPO_4
B virgen	0,40	$17,4 \times 10^{-2}$	$17,9 \times 10^{-2}$	100
S virgen	0,46	$20,2 \times 10^{-2}$	$19,8 \times 10^{-2}$	100
BR	0,63	$30,8 \times 10^{-2}$	$27,3 \times 10^{-2}$	90
SR	0,48	$22,8 \times 10^{-2}$	$20,6 \times 10^{-2}$	90
A7	0,76	$48,6 \times 10^{-2}$	$38,8 \times 10^{-2}$	80

Como puede apreciarse, despues de cincuenta reacciones se observa un ligero descenso en el contenido de ortofosfato de aluminio, muy pequeño si se tiene presente el error de valoración ($\approx 4\%$), y que puede deberse a transformaciones en el estado de valencia del fósforo, ya que los catalizadores envejecidos tardaron más tiempo en disolverse que los vírgenes (el AlPO_4 recién obtenido es totalmente soluble en medio ácido). El valor correspondiente al catalizador A7, anormalmente bajo, puede ser debido a las mismas causas apuntadas para el B y S, acentuadas al ser su grado de envejecimiento mucho mayor (se ha utilizado en trescientas reacciones), y por la presencia de carbón depositado de forma irreversible en sus poros despues de las reacciones a que ha sido sometido.

3.3. DETERMINACION DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION-DESORCION

Se han determinado las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de todos los catalizadores estudiados, a la temperatura del nitrógeno líquido siguiendo el procedimiento de Brunauer, Emmett y Teller.

En las Figs. 10, 11 y 12, se muestran las isotermas de los tres catalizadores utilizados, antes de ser sometidos a reacción, (B virgen, S virgen y A7). En las Figs 51 a 56 se representan las isotermas de los catalizadores envejecidos (las correspondientes a los catalizadores SE, A7E y A7C no se han representado por carecer prácticamente de propiedades adsorbentes).

Comparando las isotermas de los catalizadores B virgen (Fig. 10), BR (Fig 51), BC (Fig 54) y BE (Fig 56), puede observarse una disminución del volumen total de nitrógeno absorbido a medida que aumenta el envejecimiento y la deposición de carbón. Observaciones análogas se puede deducir para los otros compuestos.

3.4. DETERMINACION DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA

A partir de las ramas de adsorción de las isotermas se han calculado, utilizando la teoría de B.E.T., las superficies específicas de los catalizadores. En la Tabla LXII se muestran los resultados obtenidos experimentalmente.

En las tres series de catalizadores puede apreciarse una disminución de la superficie específica con el grado de envejecimiento y la deposición de carbón, siendo esta disminución más acusada en los catalizadores recientemente sintetizados B($304 \text{ m}^2/\text{g}$), BR($223 \text{ m}^2/\text{g}$), S($140 \text{ m}^2/\text{g}$), SR($69 \text{ m}^2/\text{g}$), que en el catalizador envejecido A7($80 \text{ m}^2/\text{g}$), A7R($76 \text{ m}^2/\text{g}$). Esto puede explicarse por la erosión debida a los bruscos cambios de temperatura y volumen producidos en los poros del catalizador durante la regeneración, a la que serán más sensibles, lógicamente, los catalizadores con poros pequeños. El compuesto A7, por haber alcanzado un grado de envejecimiento constante, poseerá una estructura

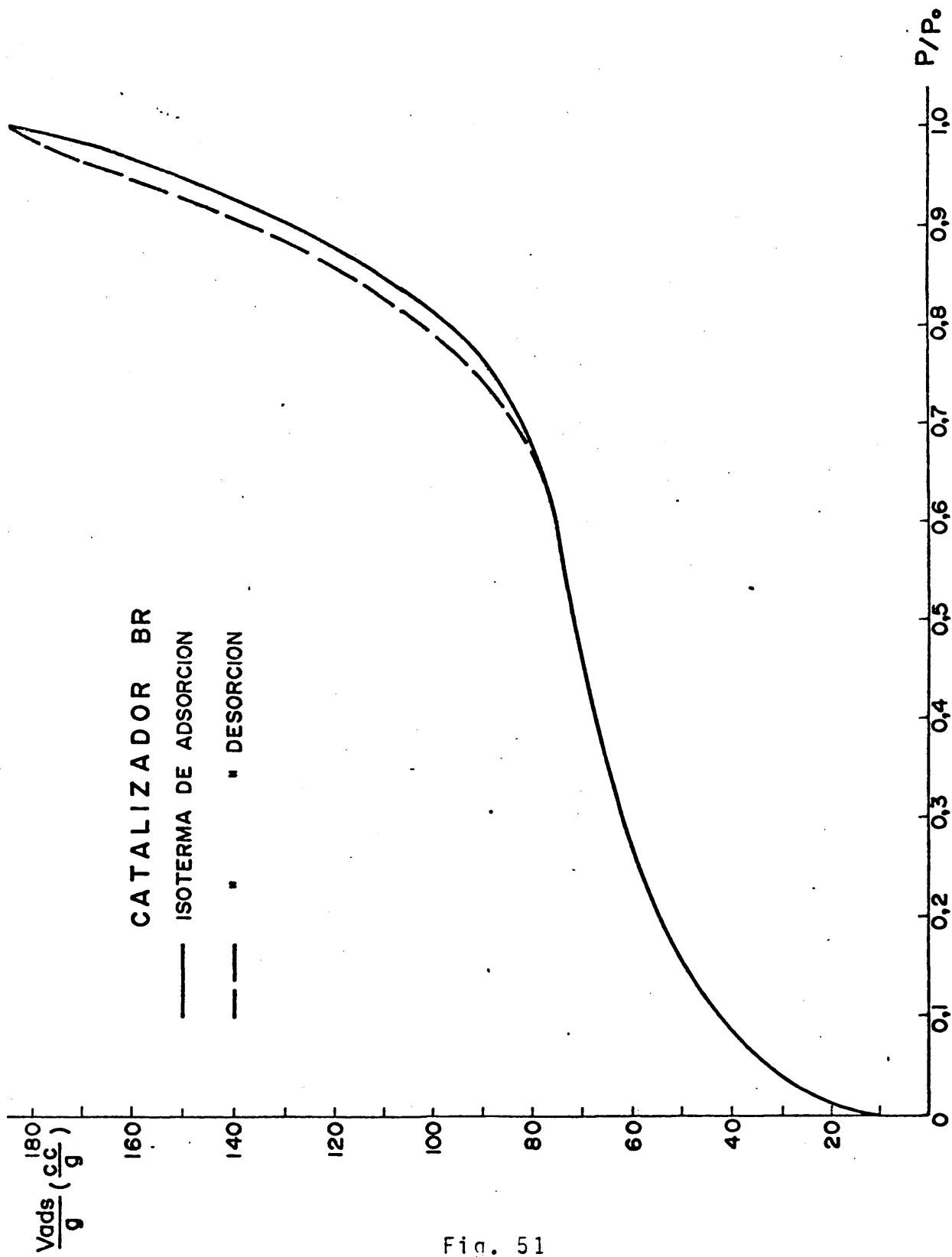


Fig. 51

Isotermas de adsorción-desorción del catalizador BR

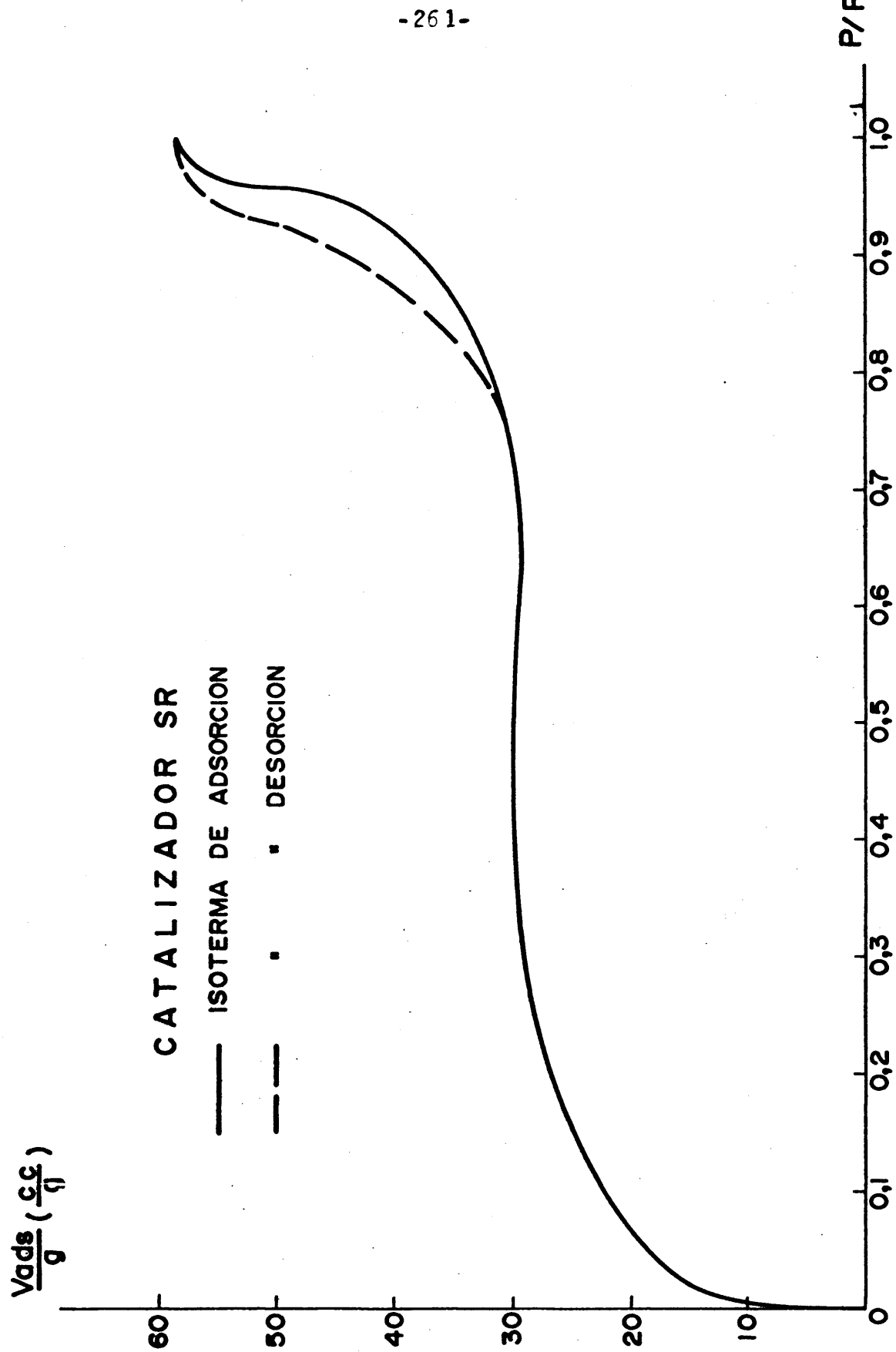


Fig. 52

Isotermas de adsorción-desorción del catalizador SR

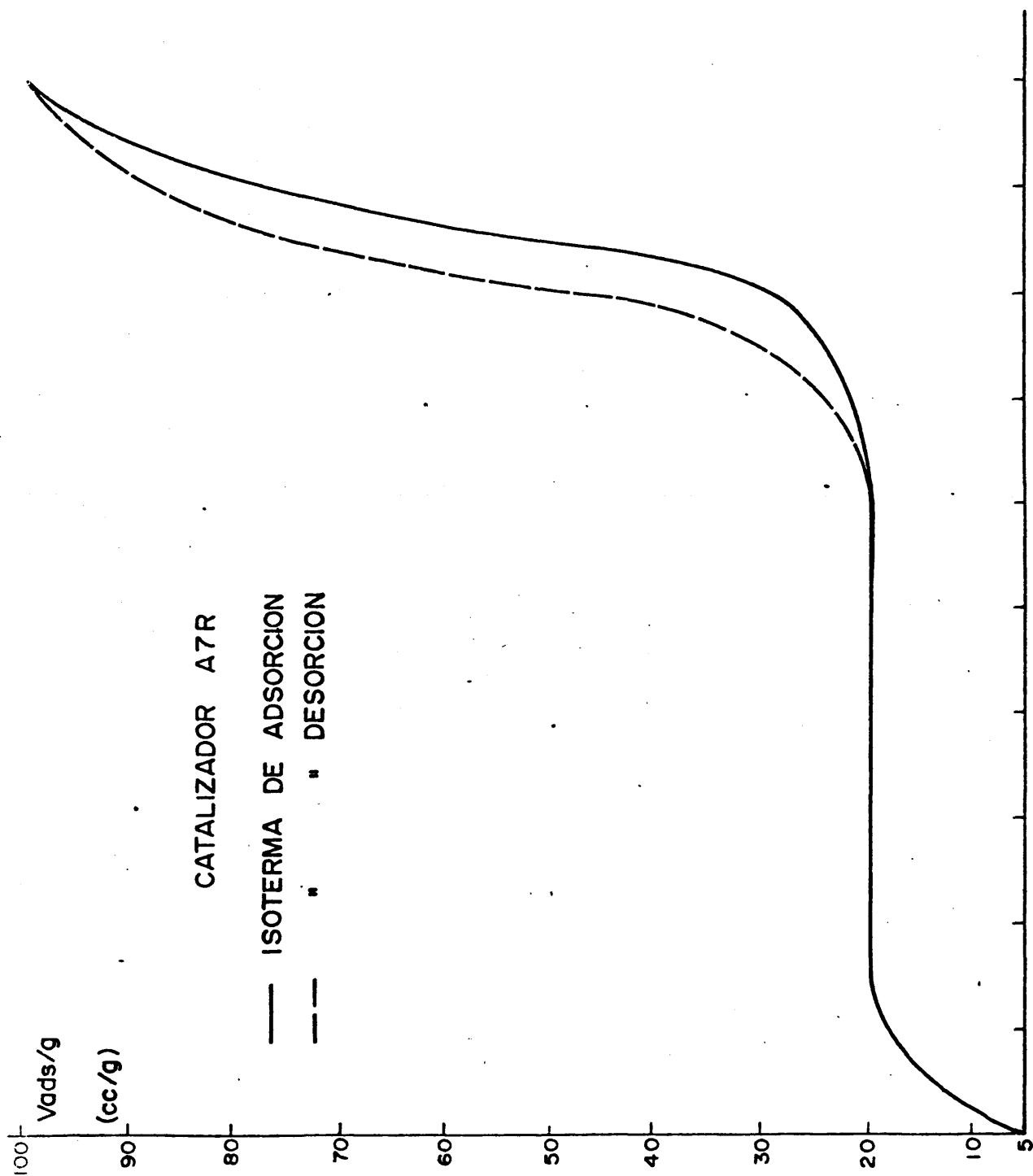


Fig. 53

Isotermas de adsorción-desorción del catalizador A7P

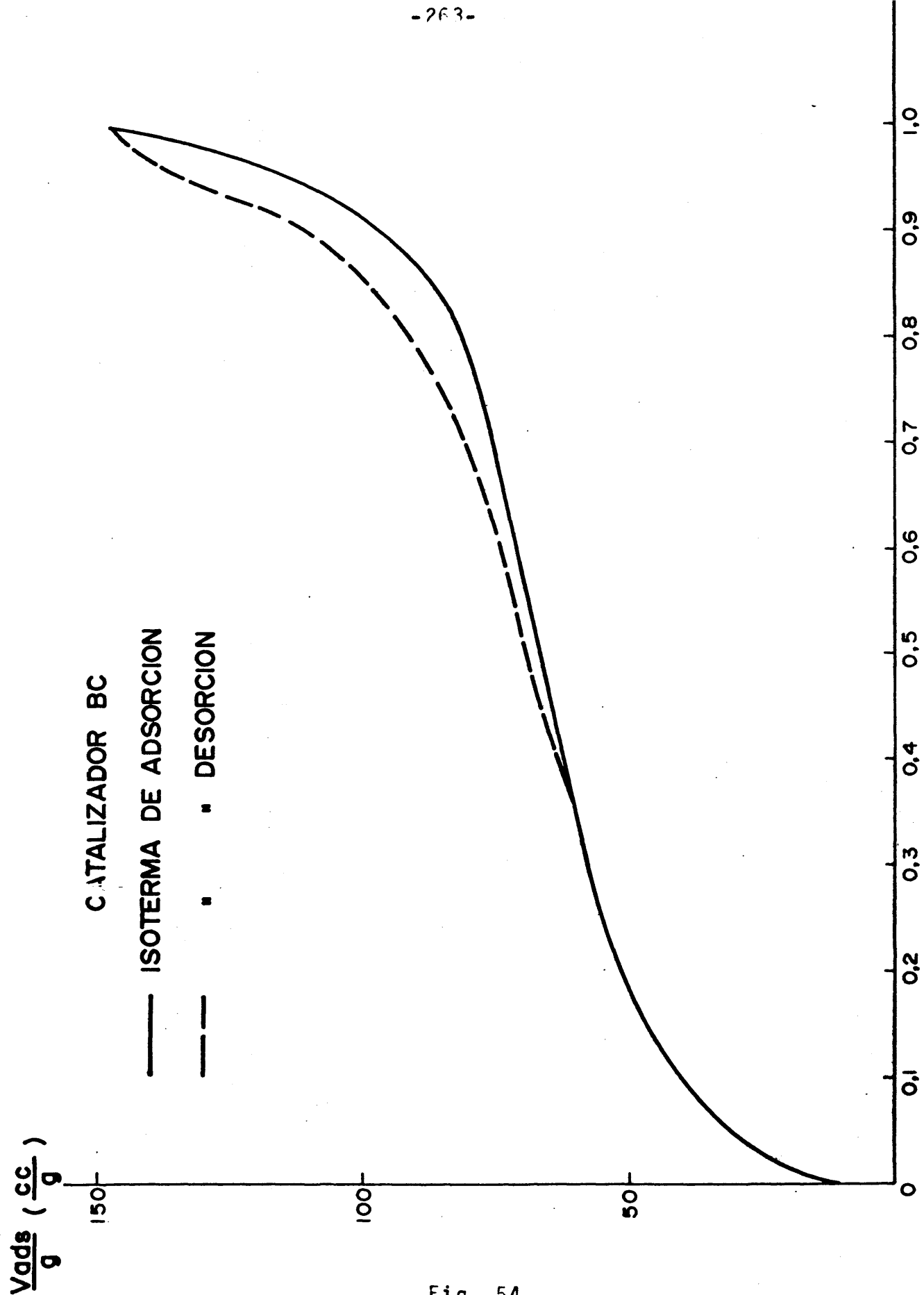


Fig. 54
Isotermas de adsorción-desorción del catalizador BC

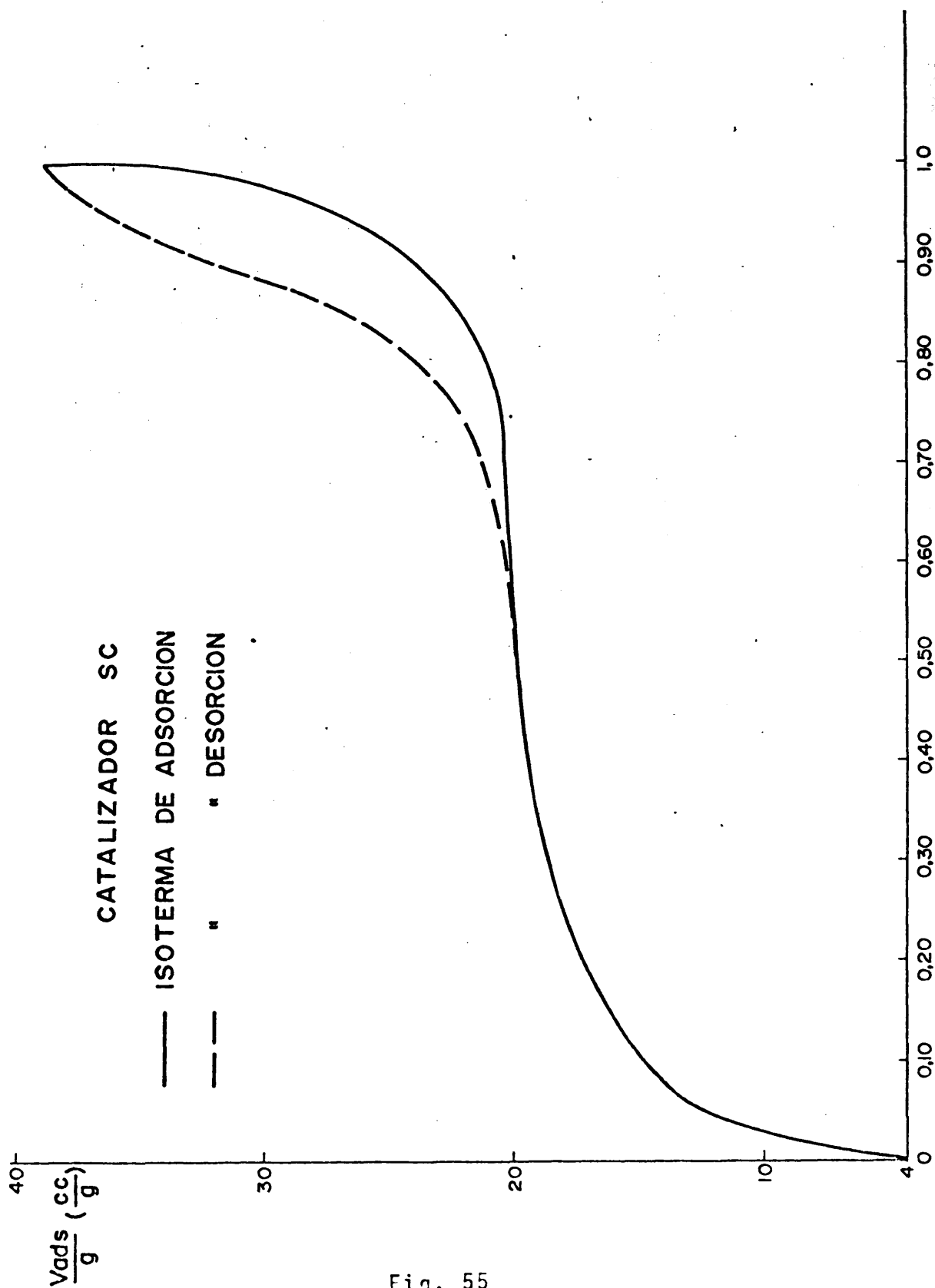


Fig. 55

Isoterras de adsorción-desorción del catalizador SC

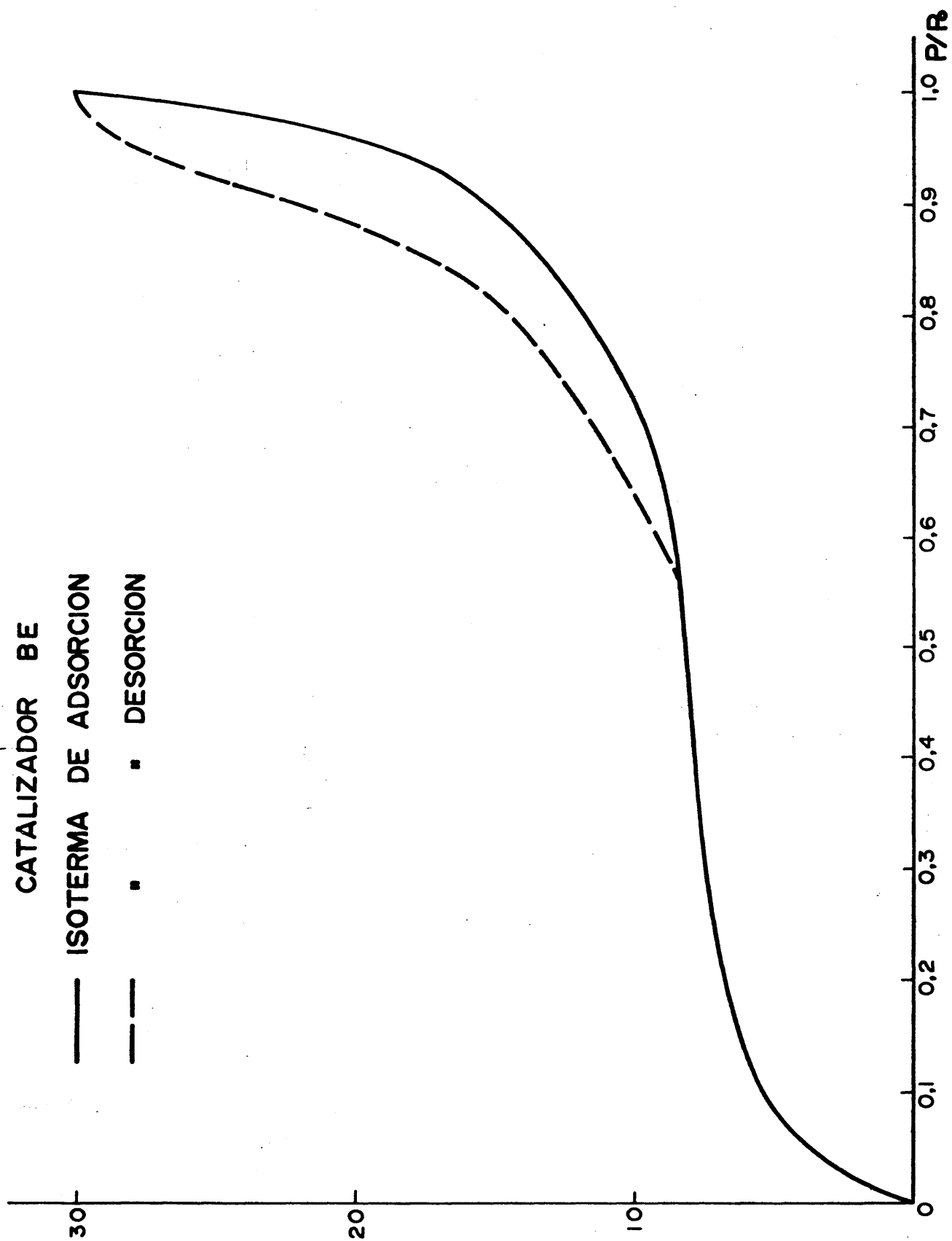


Fig. 56

Isotermas de adsorción-desorción del catalizador BE

Tabla LXII
Superficie específica de los catalizadores

Catalizador	$S_{\text{esp.}} (\text{m}^2/\text{g})$
B virgen	304
BR	223
BC	190
BE	25
S virgen	140
SR	69
SC	58
SE	22
A7	80
A7R	76
A7C	22
A7E	13

porosa insensible a estos cambios.

La deposición de carbón hace disminuir la superficie específica de los fosfatos de aluminio utilizados como catalizadores. Esta variación, como puede observarse en la Tabla LXII, es más acusada en aquellos compuestos que presentan mayor superficie específica.

3. 5. DETERMINACION DEL TAMAÑO Y DISTRIBUCION DE POROS

En la Fig. 57 se muestran las curvas de tamaño y distribución de poros de los tres catalizadores, supuestos poros cilíndricos ideales, antes de ser sometidos a reacción. Se puede apreciar que el catalizador S, a pesar de poseer

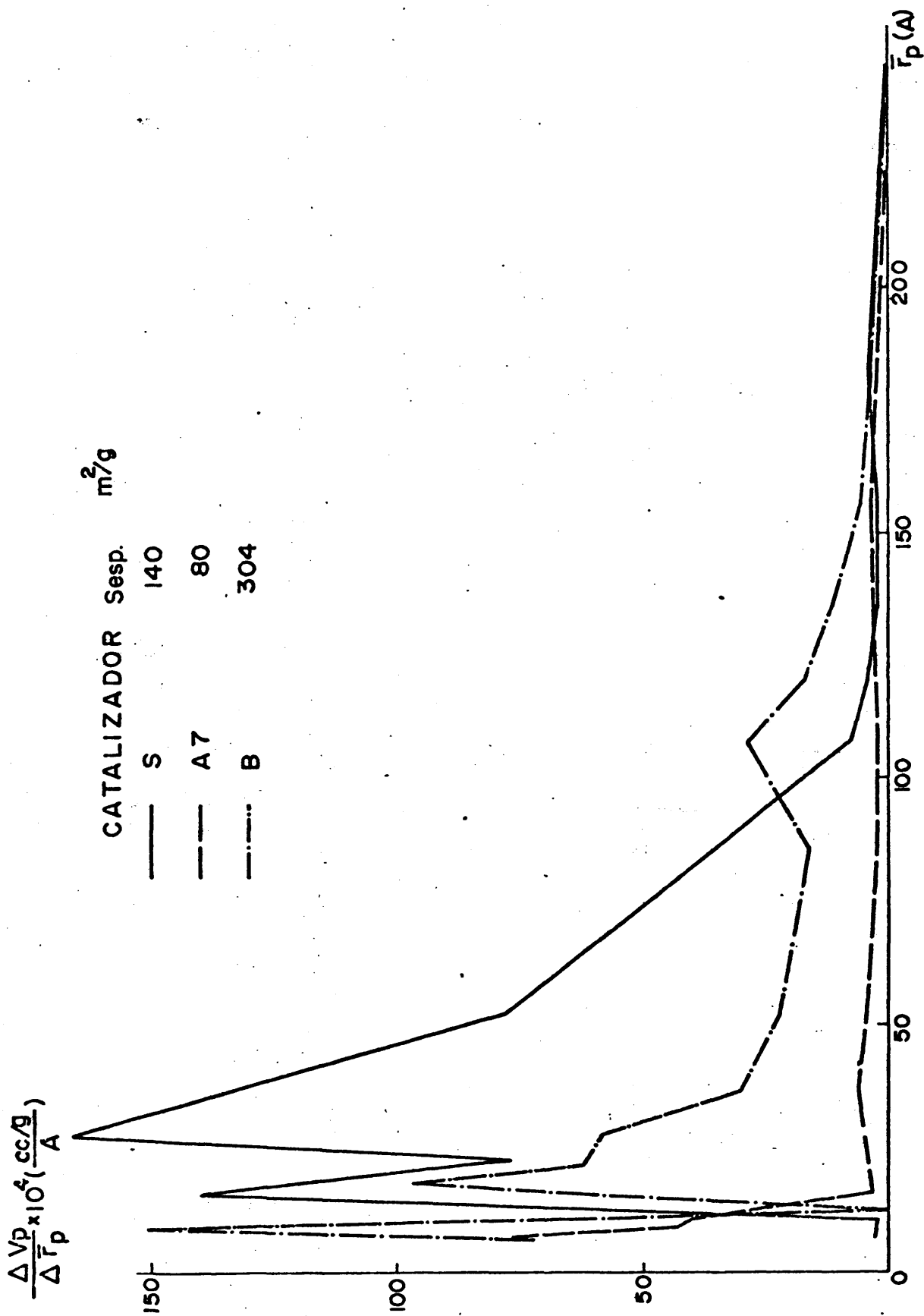


Fig. 57

Curvas de distribución de volumen de poro de los tres catalizadores antes de la reacción

menor superficie específica, contiene poros de mayor radio que el B, el cual posee una amplia gama de radios de poros. El catalizador A7, presenta una curva de distribución de poros carente de máximos a $r_p > 50 \text{ \AA}$.

Comparando las curvas de tamaño y distribución de poros de los catalizadores B virgen y BR (regenerado después de cincuenta reacciones de craqueo de p-cimeno), Fig. 58 se observa que los poros pequeños ($r_p \leq 10 \text{ \AA}$) permanecen inalterados después de la reacción y regeneración posterior lo que puede ser debido a la inaccesibilidad de la molécula de n-cimeno a dichos poros. Por otro lado se puede apreciar una disminución acusada en los máximos que aparecen en la distribución de volumen de poros a radios superiores a 18 \AA , en los que tendría lugar la ruptura de la molécula de p-cimeno. Estas observaciones están de acuerdo con las dimensiones moleculares, a escala de Pauling, del reactante (n-cimeno), y del producto principal de craqueo catalítico (tolueno). Estas dimensiones, en \AA , se expresan en la Fig. 59.

El catalizador BC presenta, asimismo, inalterados los poros pequeños, pudiendo deberse este hecho a dos posibles causas: a) a que por su pequeño radio de poro, el carbón no se ha depositado en ellos debido a que no son utilizados en la reacción. b) a que si bien parte de estos poros se han perdido por deposición de carbón, parte de los poros grandes han disminuido su radio de poro por la misma razón. Asimismo puede apreciarse una disminución en el volumen total de poros, en general, lo cual se hace más patente en el catalizador BE.

En las Figs. 60 y 61 se analizan, para los combustos S y A7, los mismos efectos anteriormente considerados para el catalizador B. La Fig. 60 muestra que el catalizador S presenta la misma tónica general de disminución

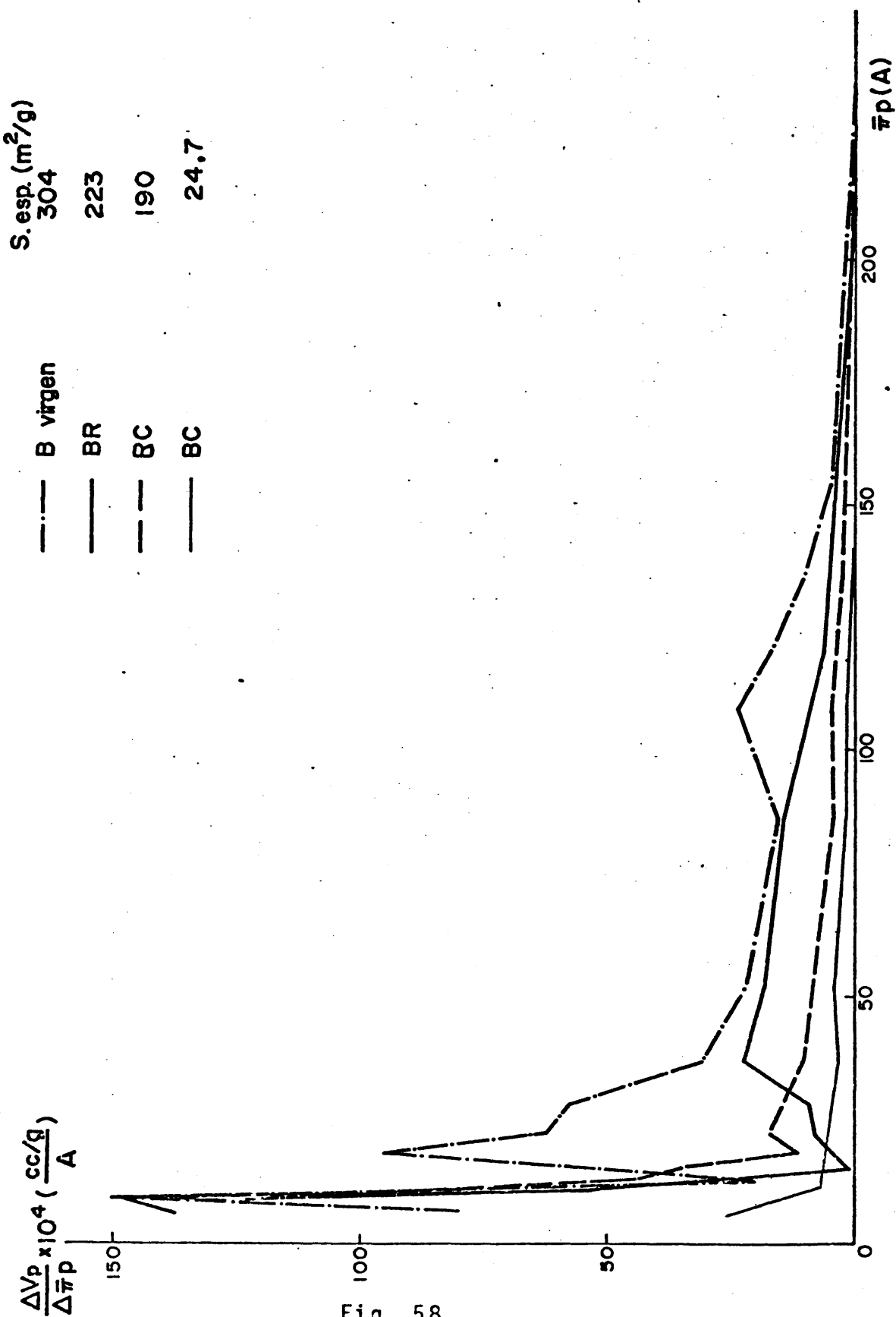


Fig. 58

Curvas de tamaño y distribución de volumen de poro del catalizador B, en diversos grados de envejecimiento.

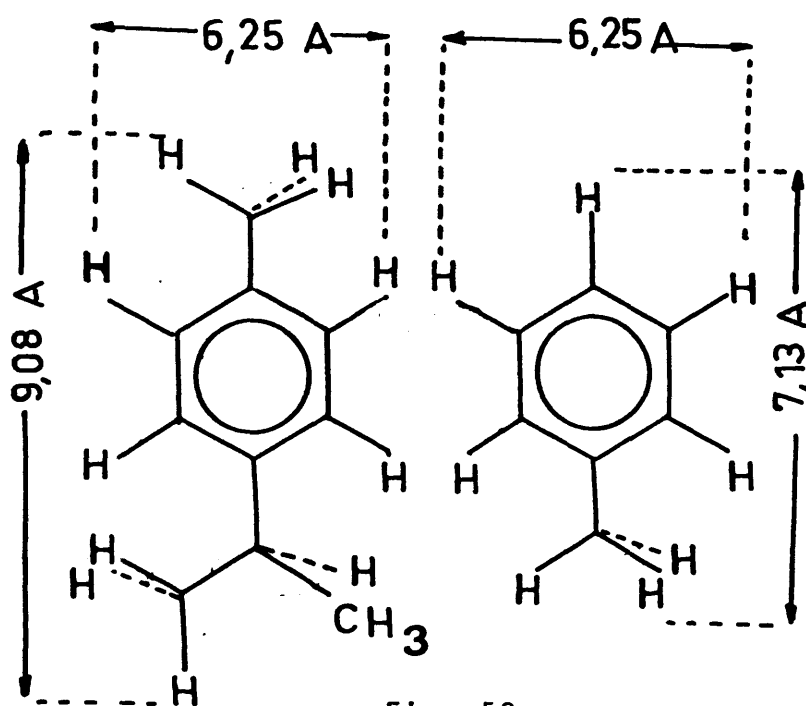


Fig. 59

Dimensiones a escala de Pailing del n-cimeno y tolueno

del sistema porosa con el envejecimiento, siendo más acusada si cabe, que en el caso del catalizador B. Únicamente se han representado en la Fig. 61 las curvas de distribución del tamaño de poro de los compuestos A7 y A7R, por ser prácticamente nulos los sistemas porosos de los catalizadores A7C y A7E. La reproducibilidad de los ensayos con los compuestos de la serie A7, es mucho menor que con los de las series B y S, debido a la existencia de carbón ocluido, que se encuentra unido al sistema poroso de forma irreversible. Ello implica que las medidas de adsorción-desorción no sean reproducibles a escala microscópica, siendo preciso la utilización de valores medios, o de grandes cantidades de muestra, con todos los errores inherentes.

En la Fig. 62 se comparan las curvas de distribución de tamaño de poros y superficies específicas de los

compuestos BR, SR y A7R. En el compuesto SR la curva de distribución de poros indica que no existen máximos apreciables. Por otra parte su superficie específica ha descendido sustancialmente. Este catalizador, obtenido en medio amoniacal, presenta, pues, peores propiedades frente al envejecimiento que los compuestos B y A7, obtenidos en medio de óxido de etileno. Estos, después de ser utilizados el mismo número de veces que el S, presentan una disminución en la superficie específica y volumen de poros muy inferior a las que presenta éste.

Conclusiones análogas pueden sacarse de la Fig. 63, donde se muestran las curvas de tamaño y distribución de poros de los catalizadores BC, SC y A7C.

Tabla LXIII

Volumen acumulado de poros de los catalizadores obtenidos

Catalizador	V ₀ (ml/g)
B virgen	0,48
BR	0,43
BC	0,23
BE	0,04
S virgen	0,79
SR	0,06
SC	0,05
SE	0,01
A7	0,10
A7R	0,15
A7C	0,01
A7E	0,00

En la Tabla LXIII aparece la variación del volu-

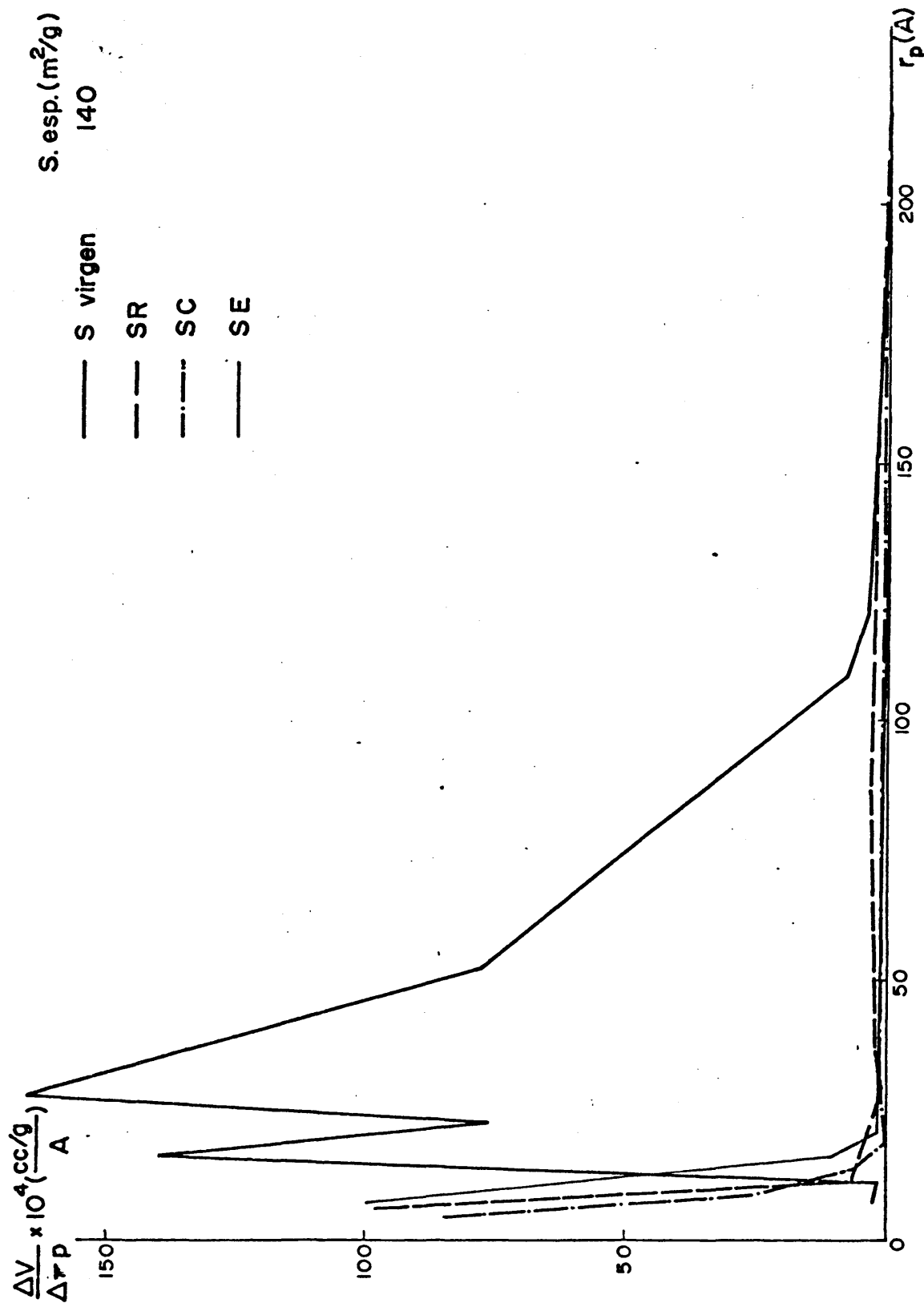


Fig. 60

Curvas de tamaño y distribución de volumen de poro del catalizador S, en diversos grados de envejecimiento

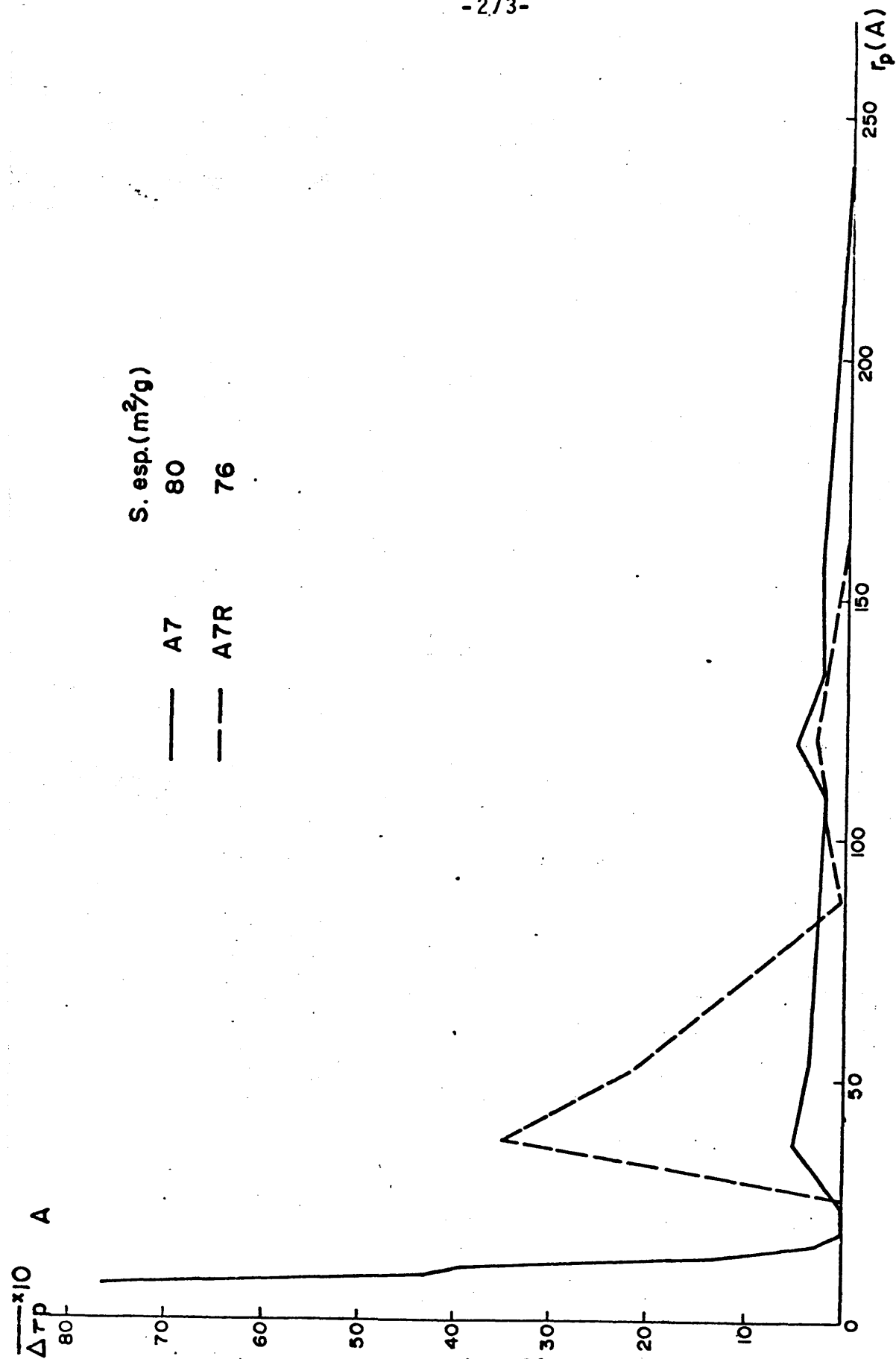


Fig. 61

Curvas de tamaño y distribución de volumen de poro del catalizador A7, en diversos grados de envejecimiento

$$\frac{\Delta V_p}{\Delta \bar{r}_p} \times 10^4 \left(\frac{\text{cc/gr}}{\text{\AA}} \right)$$

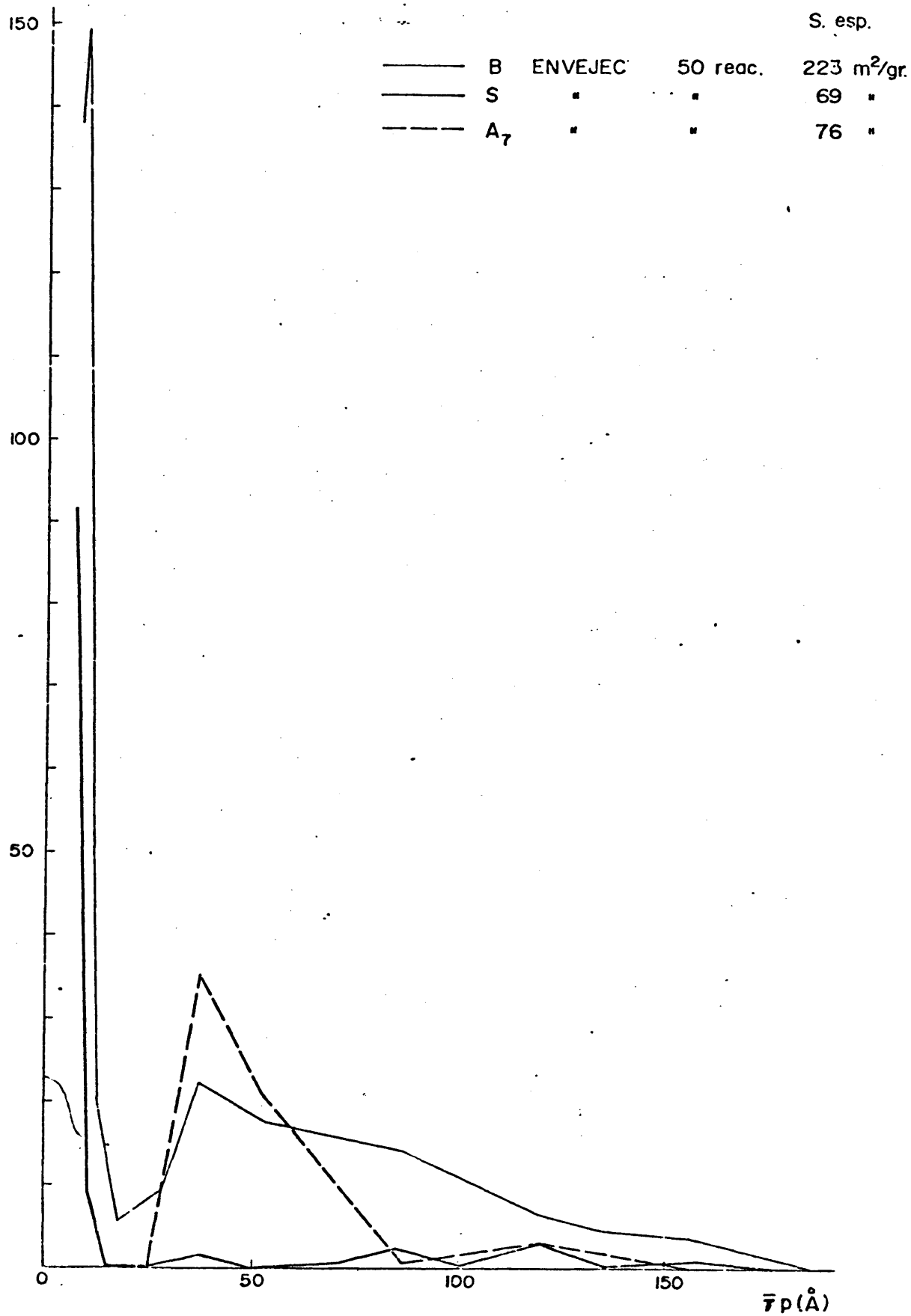


Fig. 62

Curvas de tamaño y distribución de volumen de poro de los catalizadores BR, SR, y A7R

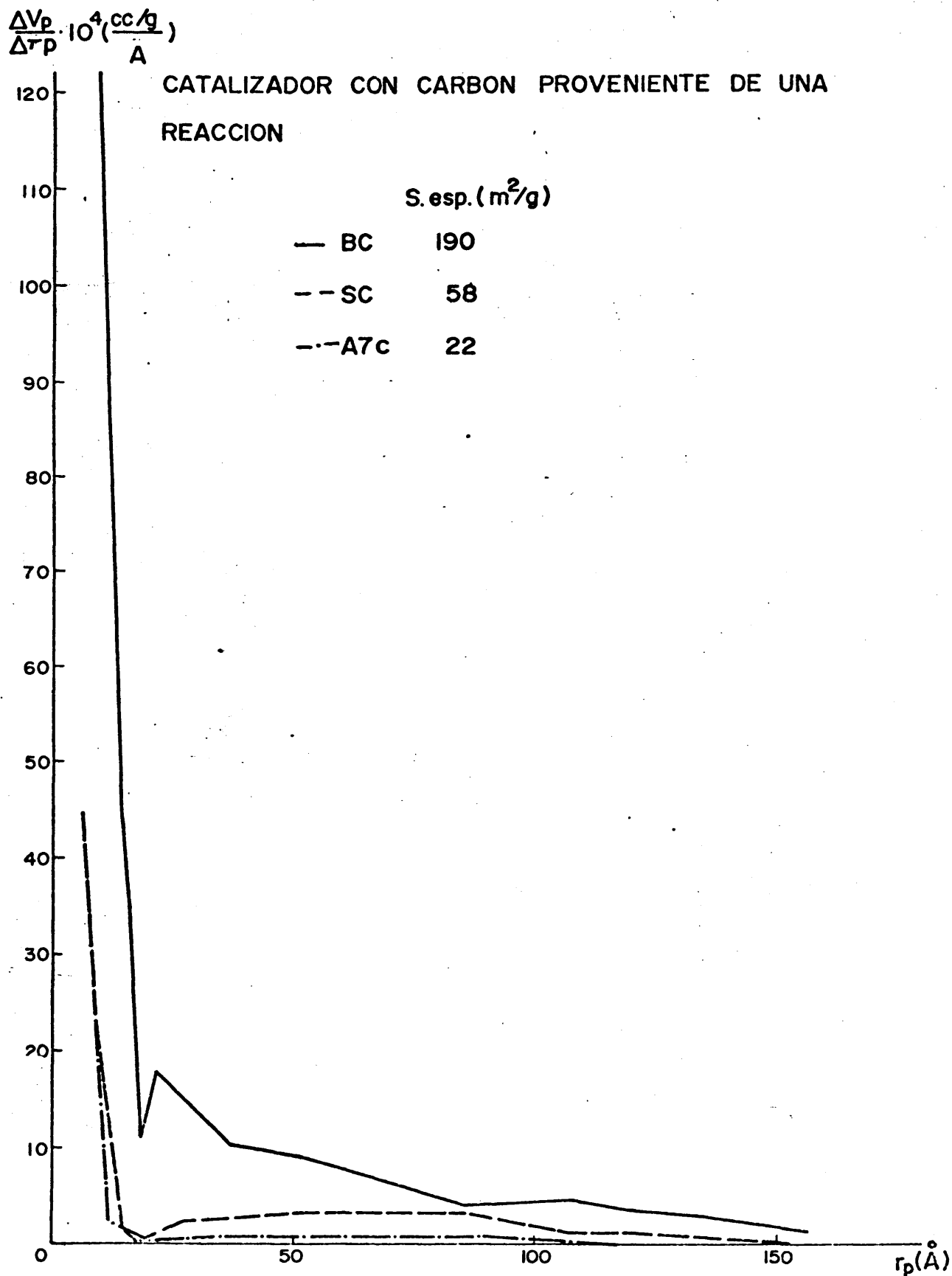


Fig. 63

Curvas de tamaño y distribución del volumen de poro de los catalizadores BC, SC, A7C

nen acumulado de poro de los catalizadores estudiados. Las conclusiones que pueden extraerse son análogas a las obtenidas en la Tabla LXII, que mostraba la variación de la superficie específica con el envejecimiento de los catalizadores.

En la Fig. 64 a 69 se muestran las curvas de volumen acumulado de poros de los catalizadores BR, BC, BE, SR, SC y A7R respectivamente (los compuestos SE, A7C y A7E no se han representado por poseer curvas prácticamente nulas). Si se comparan estas gráficas con las Figs. 13, 15 y 17 (B virgen, S virgen, y A7) pueden deducirse conclusiones análogas a las obtenidas por comparación de las curvas de tamaño y distribución de poros de los catalizadores vírgenes y envejecidos.

3.6. DETERMINACION DE LA ACIDEZ

Un dato de sumo interés en estos catalizadores de craqueo lo constituye la acidez total de sus superficies, por lo cual se ha determinado la misma utilizando el método de Johnson (70), por ser el que nos proporciona una mayor reproducibilidad. Los valores experimentales obtenidos se muestran en la Tabla LXIV. Se ha utilizado p-dimetilaminoazobenceno como indicador y n-butilamina (disuelta en benceno) como base valorante.

En los catalizadores vírgenes (serie B y S), la acidez disminuye grandemente con el envejecimiento, siendo esta disminución prácticamente nula para los catalizadores de la serie A7, los cuales, como era de esperar mantienen su acidez y su actividad catalítica constantes después de regeneraciones sucesivas. De todos los catalizadores de la serie C (BC, SC, A7C), sólo mantiene acidez apreciable el BC, lo cual le capacita todavía para seguir sien

do utilizado en otras reacciones.

Tabla LXIV

Valores de la acidez total para distintos catalizadores,
determinado por el procedimiento de Johnson

Catalizador	Acidez total (meq/g)
<hr/>	<hr/>
B virgen	0,61
BR	0,08
BC	0,01
BE	0,00
S virgen	0,24
SR	0,08
SC	0,00
SE	0,00
A7	0,12
A7R	0,11
A7C	0,00
A7E	0,00

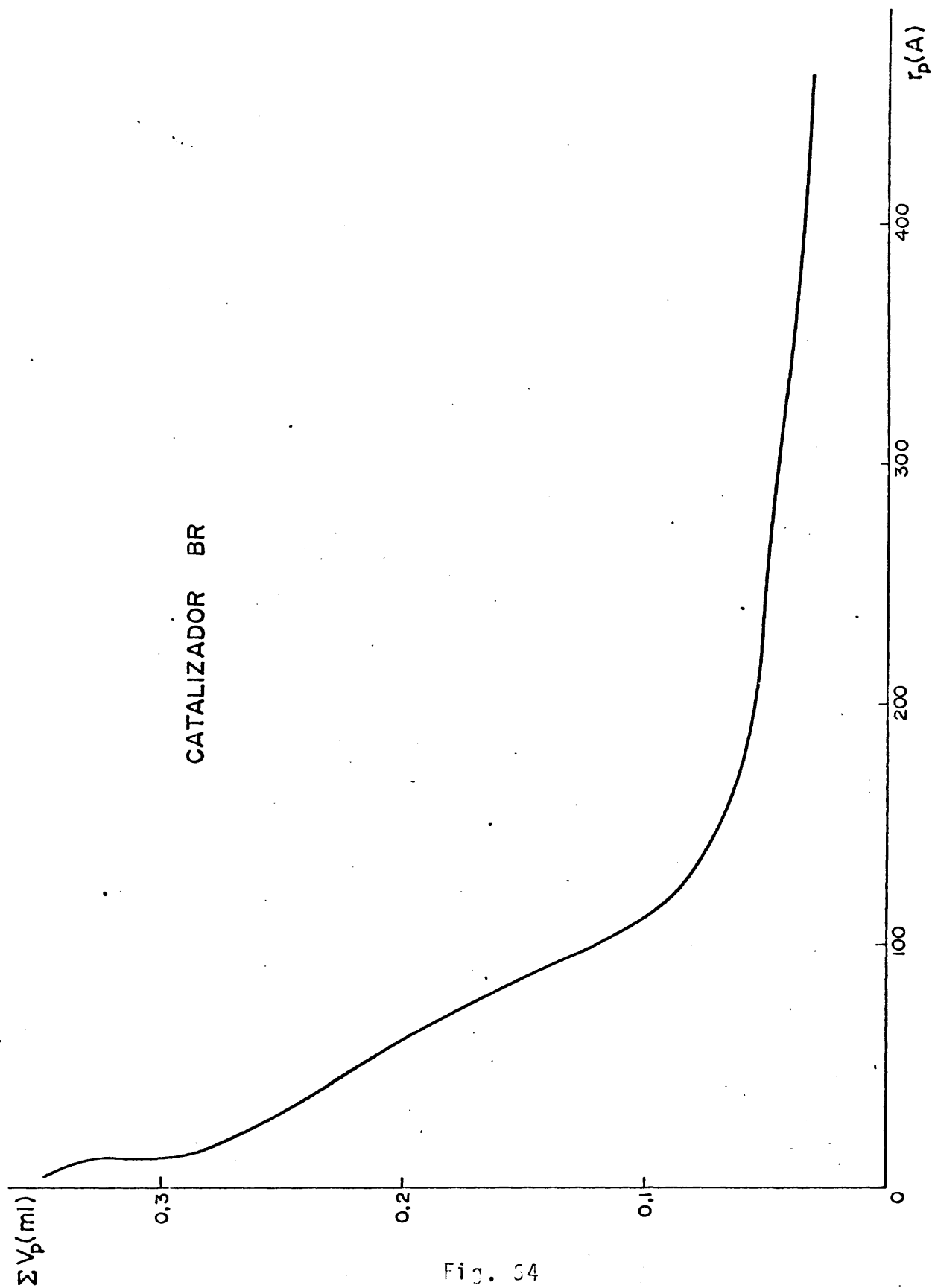


Fig. 34

Curvas de volumen acumulado de poro del catalizador BR

CATALIZADOR BC

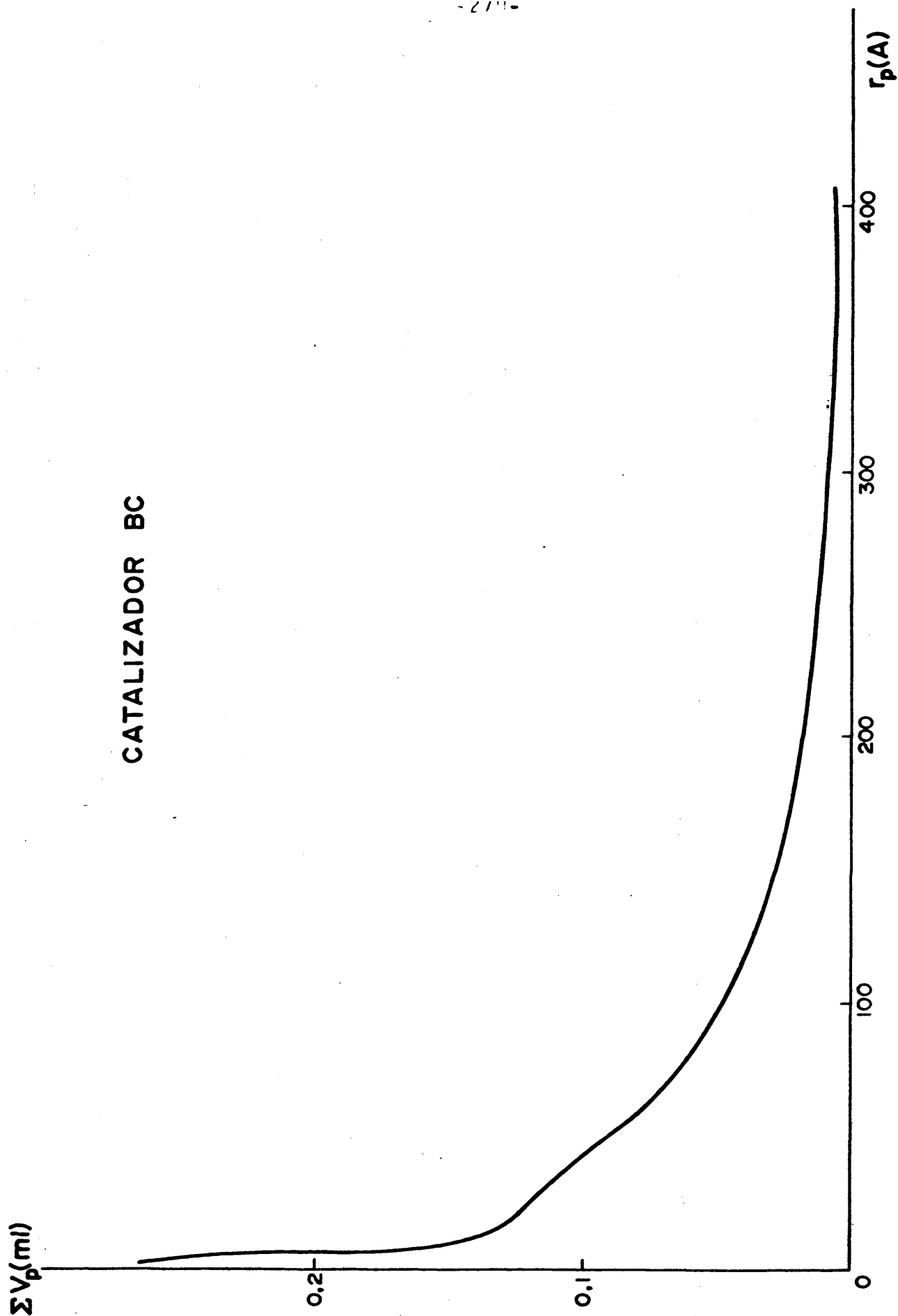


Fig. 65

Curva de volumen acumulado de poro del catalizador BC

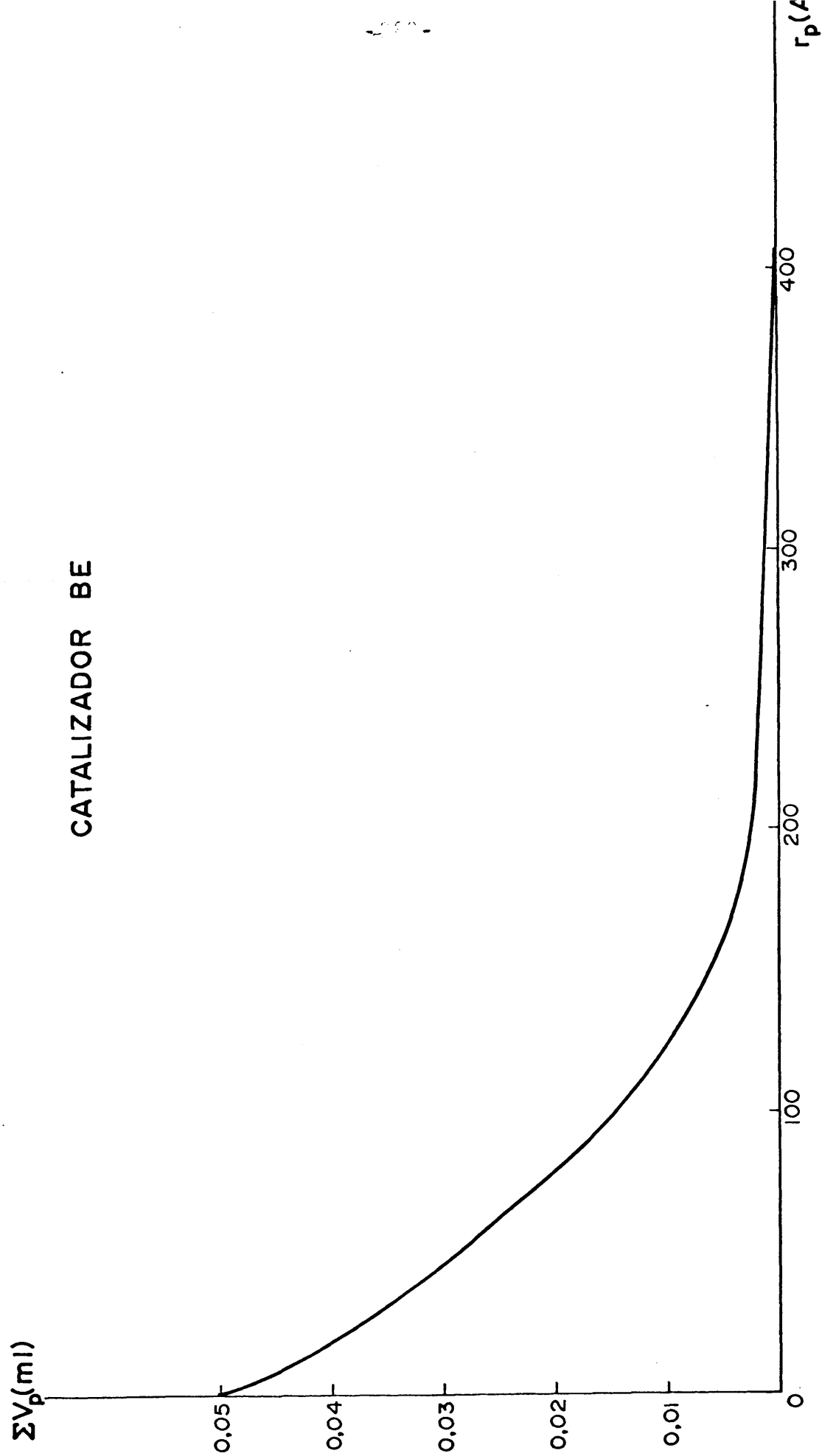


Fig. 66

Curva de volumen acumulado de poro del catalizador BE

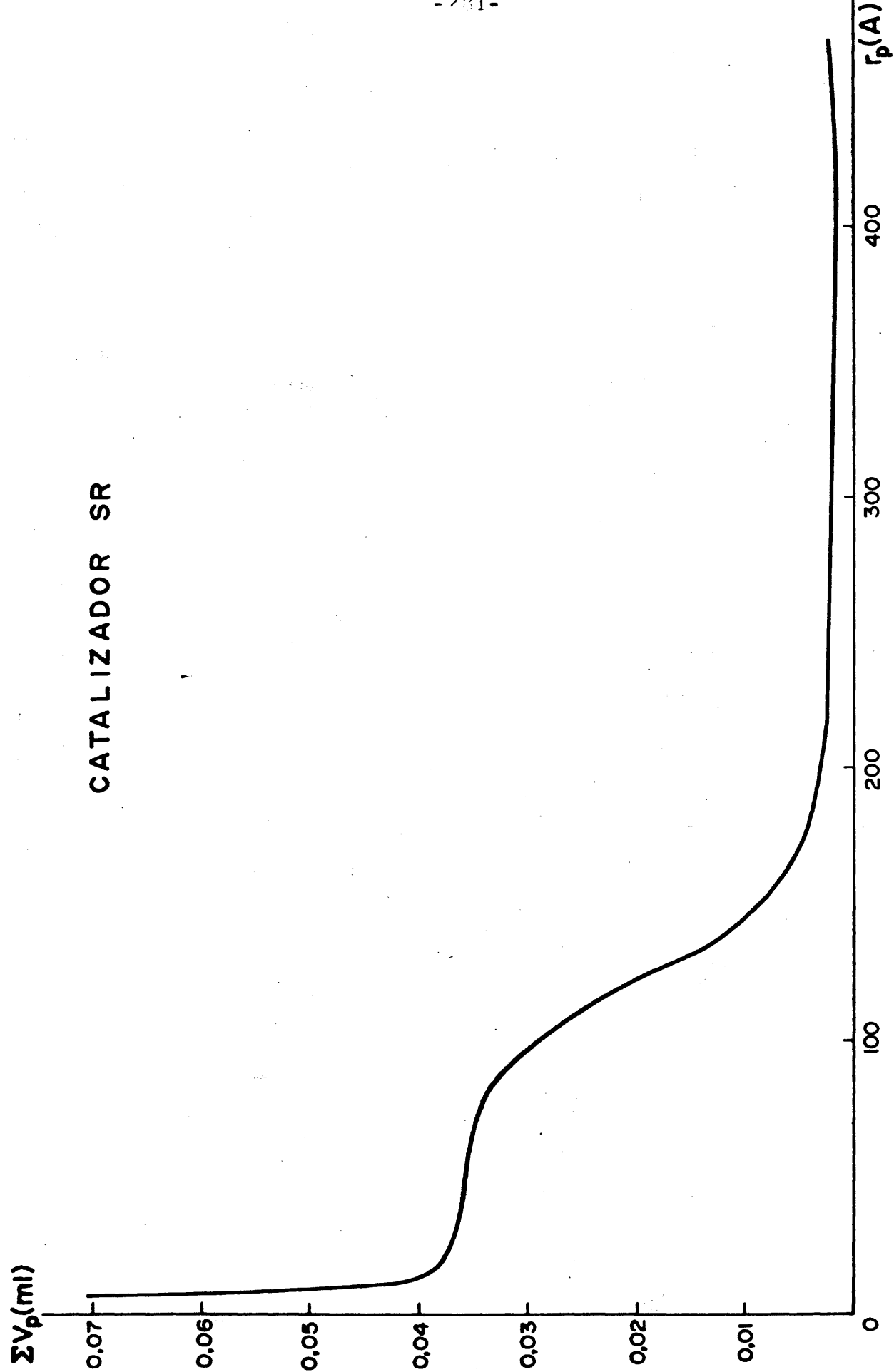


Fig. 67

Curva de volumen acumulado de poro del catalizador SR

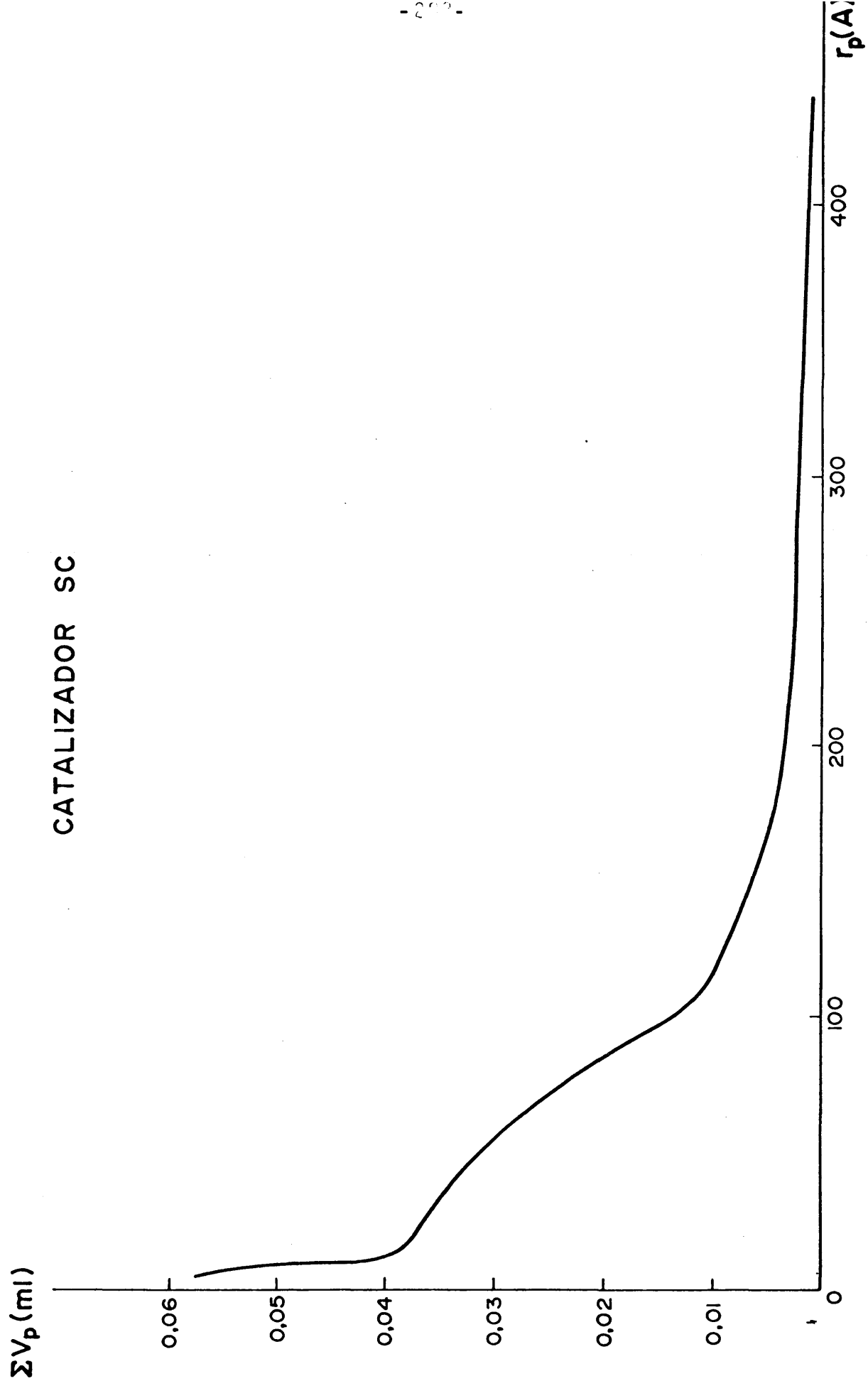


Fig. 68

Curva de volumen acumulado de poro del catalizador SC

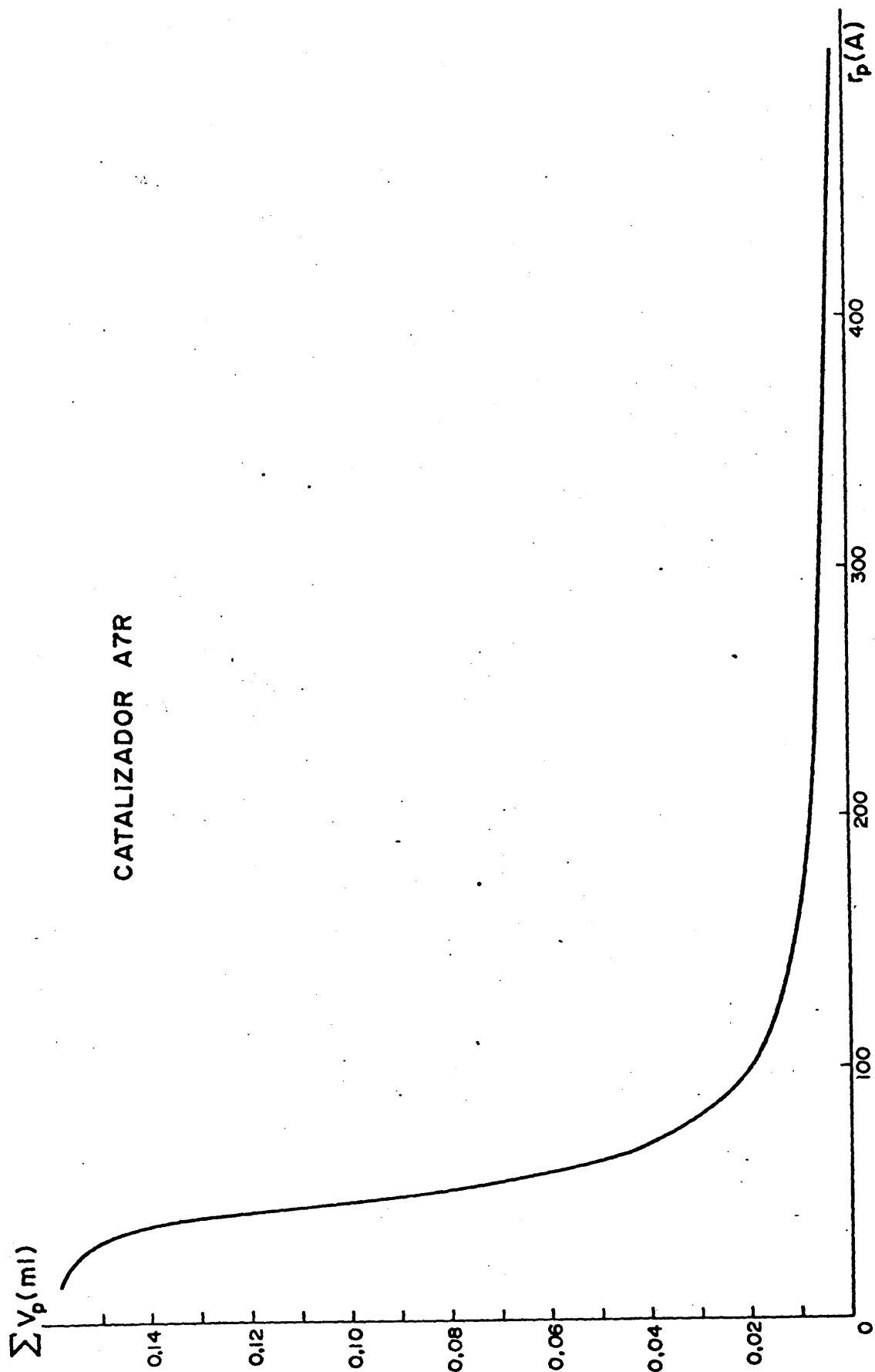


Fig. 69

Curva de volumen acumulado de poro del catalizador A7R

X.4.- RELACION ENTRE LA NATURALEZA DEL PRODUCTO A CRAQUEAR Y LA CARBONIZACION

Se ha determinado el tanto por ciento de producto carbonizado en diferentes reacciones de craqueo catalítico de hidrocarburos alquilaromáticos, al objeto de determinar la influencia de la naturaleza del hidrocarburo a craquear sobre la carbonización. Todas las experiencias se han realizado en el reactor integral descrito en la Fig.37 operando a un W/F constante e igual a 12 g.cat/g.alim/seg, y a una temperatura de $550 \pm 10^\circ\text{C}$. Los valores obtenidos para la conversión total para cada catalizador y producto se muestran en la Tabla LXV, en la que se observa una disminución de la misma a medida que es más inestable el catión carbonio originado por rotura del enlace $\text{C}_{\text{alif}}-\text{C}_{\text{arom}}$ (ver Apartado VII.3 de esta Memoria).

Tabla LXV
Conversión total expresada en tanto por ciento en peso

Producto a craquear	Catalizador B	Catalizador S
terc-butilbenceno	79,6	50,2
cimeno	25,0	18,7
n-cimeno(*)	73,8	51,5
etilbenceno	6,0	11,0
tolueno	4,4	3,3

(*) Para explicar estos valores se ha de tener presente el efecto inductivo del metilo en para sobre el catión carbonio creado.

Los gramos de carbono depositados sobre el lecho catalítico se han determinado por diferencia de pesadas entre el tubo de reacción antes y después de la reacción. Los valores obtenidos se han referido al tanto por ciento en peso de producto carbonizado, resumiéndose los resultados obtenidos con diferentes compuestos y catalizadores en la Tabla LXVI

Tabla LXVI

% de carbonización utilizando diferentes catalizadores y productos a craquear

Producto a craquear	Catalizador S	Catalizador B
Terc-butilbenceno	0,6	0,1
cumeno	0,3	0,2
etilbenceno	0,0	0,0
tolueno	7,2	4,0
benceno	0,0	0,0

Como puede apreciarse, el porcentaje carbonizado es prácticamente constante e igual a cero con ambos catalizadores, para todos los productos, salvo para el tolueno que presenta un valor muy superior. Todos estos compuestos originan benceno como producto principal de craqueo catalítico, siendo las conversiones mayores a medida que nos desplazamos del grupo metilo al terciobutilo como sustituyente, a igualdad de las demás condiciones. Así pues, de estos datos parece deducirse que los productos a craquear no son los causantes del envenenamiento, sino los productos de reacción (benceno en todos los casos), salvo en el caso del tolueno, el cual parece ser por sí mismo el causante del elevado porcentaje de carbonización.

Con objeto de comprobar esta aseveración se ha realizado el craqueo de p-cimeno, que origina tolueno como producto principal de reacción. En el proceso era de esperar un elevado porcentaje de carbonización (mayor que con el cumeno que sólo origina benceno como producto principal). Los resultados experimentales obtenidos se resumen en la Tabla LXXVI

Tabla LXXVI
Porcentaje de carbonización (%) en peso

Catalizador	Tolueno	p-cimeno	Cumeno
B	4,0	1,5	0,2
S	7,2	3,8	0,3

Puede apreciarse que el tolueno, que origina mínima conversión, y por lo tanto existe en máxima concentración, en el reactor, da lugar al mayor porcentaje de carbonización. El p-cimeno (que origina tolueno), produce una mayor carbonización que el cumeno (que produce benceno). De todo lo dicho anteriormente puede concluirse que las reacciones que originan mayor tanto por ciento de carbonización en el craqueo catalítico de los distintos alquilaromáticos utilizados en nuestro caso, son aquellas que originan tolueno como producto principal.

X.5.- ENVENENAMIENTO IRREVERSIBLE DE UN CATALIZADOR PRODUCIDO POR DIVERSOS AGENTES QUIMICOS

El transcurso de una reacción catalítica, en fase gaseosa, se vé fuertemente afectado por la presencia de pequeñas cantidades de impurezas contenidas en la alimentación o producidas en el transcurso del proceso. Incluso trazas de estas sustancias, conocidas como venenos de catalizadores, hacen variar la actividad y selectividad de estos, de forma reversible o irreversible.

Entre las sustancias que alteran de forma reversible la actividad del catalizador se encuentra, como más importante, el cock depositado en el transcurso de una reacción, cuyo efecto sobre los ortofosfatos ha sido estudiado anteriormente. En este apartado y en los siguientes se estudia el efecto producido, sobre dichos ortofosfatos, por las sustancias que envenenan de forma irreversible al catalizador, centrando nuestra atención en la piridina (sustancia nortadora de nitrógeno básico), y en el tiofeno (portador de átomos de azufre).

El envenenamiento irreversible producido por estas sustancias implica una competencia selectiva por los centros activos del catalizador entre las moléculas del veneno y del reactivo. Así, un catalizador puede ser envenenado progresivamente por moléculas de veneno de pequeña magnitud, incapacitándolo para adsorber otras moléculas de mayor magnitud. Sin embargo el catalizador puede presentar to-

davía actividad frente al craqueo de moléculas pequeñas, que pueden ser adsorbidas entre las moléculas de veneno, de esta forma el catalizador envenenado puede originar un cambio notable en la selectividad de la reacción (97).

El mecanismo de envenenamiento de los catalizadores consiste, generalmente, en la adsorción rápida de las moléculas de veneno sobre los centros activos de la superficie externa de las pastillas, seguido de un lento desplazamiento de la adsorción de las moléculas de veneno hacia las superficies internas de las mismas. Este tipo de envenenamiento selectivo ocasionado por moléculas que se quimi-sorben de forma irreversible sobre el catalizador, se diferencia en su selectividad, del envenenamiento homogéneo producido por el carbón depositado en el transcurso de una reacción, el cual cubre toda la superficie de forma no selectiva. Las diferencias y analogías entre ambos procesos de envenenamiento han sido estudiadas ampliamente por un número elevado de autores (98, 99, 100, 101, 102 y 103), llegando a expresiones que nos relacionan la variación de la conversión con el tiempo y la concentración de veneno presente en el seno de reacción.

Hills y col (104), han demostrado que existe una relación exponencial decreciente entre la concentración de nitrógeno básico contenido en la alimentación y la actividad de los catalizadores de sílice-alúmina en el craqueo de cumeno. A conclusiones análogas han llegado Shih y col (105) comprobando que el tiempo de desactivación disminuye a medida que aumenta el porcentaje de veneno en la alimentación.

El mecanismo íntimo, a través del cual transcurre el proceso de envenenamiento no está del todo esclarecido, aunque se supone que, en el caso de los compuestos con azufre, la introducción de átomos de este centro de la red, origina una profunda alteración físico-química en ésta. En

el caso del nitrógeno básico es universalmente admitido que el proceso consiste en la cuaternización del nitrógeno en los centros activos del catalizador, con lo que estos se ven imposibilitados para adsorber las moléculas de reactivo.

5.1. NOMENCLATURA DE CATALIZADORES

Para realizar nuestro estudio sobre el envenenamiento producido por diversos agentes químicos sobre los ortofosfatos de aluminio hemos utilizado tres tipos de catalizadores. Dos de ellos, gelificados en medio de óxido de etileno y el tercero gelificado en medio amoniacal.

El primero denominado, B virgen, es un catalizador tipo B contenido en medio de óxido de etileno, que no ha sido sometido a ningún tipo de reacción. El segundo, BA, es un compuesto de tipo B, que ha sido sometido a cinco reacciones de craqueo del gas-oil denominado G.O.-I(*), y posteriores regeneraciones con el envejecimiento subsiguiente.

No obstante, su gran sensibilidad al envejecimiento por deposición de carbón (como se demostró en el Apartado X.3), hemos utilizado asimismo un ortofosfato de aluminio gelificado en medio amoniacal -al que denominaremos S virgen- y que no ha sido sometido a ninguna reacción.

Estos compuestos han sido utilizados en el craqueo catalítico de p-cimeno, operando a un W/F=425 g.cat/g.alim/seg, y a una temperatura de $550 \pm 10^{\circ}\text{C}$, adicionando a la ali-

(*) Ver anartado IX.2 y IX.3, donde se especifican las características del G.O.-I y las condiciones de reacción.

mentación cantidades variables de veneno, 0%, 0,5% y 1%, obteniéndose así una serie de compuestos (BA0, BA05, B virgen etc...). Si los catalizadores estudiados no han sido regenerados -por lo que poseen el carbón depositado en el transcurso de la reacción- se les asigna la letra C, obteniéndose la serie de compuestos BA0C, BA05C etc... Si por el contrario han sido sometidos a regeneración en corriente de oxígeno a $700 \pm 10^\circ\text{C}$, se les nombra con la letra R, llegando-se a la serie de compuestos : BA0R, BA05R, etc...

5.2. VARIACION DE LA CONVERSION CON EL PORCENTAJE Y NATURALEZA DEL VENENO UTILIZADO

Los ensayos de envenenamiento fueron realizados a microescala en reactor esquematizado en la Fig. 36, operando a un $W/F=425$ g.cat/g.alin/seg y a una temperatura de $550 \pm 10^\circ\text{C}$. Se utilizó como alimentación p-cireno, de alta pureza, al que se añadieron piridina o tiofeno en cantidades de 0,0%, 0,5% y 1%, al objeto de comparar los resultados obtenidos, con los expuestos anteriormente en el apartado X.2 debidos solamente por deposición de carbón.

En la Fig. 70 se muestra la influencia de la concentración de piridina en la alimentación sobre la conversión, utilizando el catalizador envejecido BA. Puede observarse que la presencia de nitrógeno básico disminuye grandemente la conversión, tanto más cuanto mayor es la concentración de veneno en la alimentación. Asimismo, puede deducirse que la concentración mínima de piridina en la alimentación que produce el envenenamiento total del catalizador es de 1% en volumen, proporción considerable de veneno.

En la Fig. 71 se compara la influencia de la naturaleza de la sustancia envenenante, sobre la conversión. En ella puede apreciarse que el tiofeno, a concentraciones

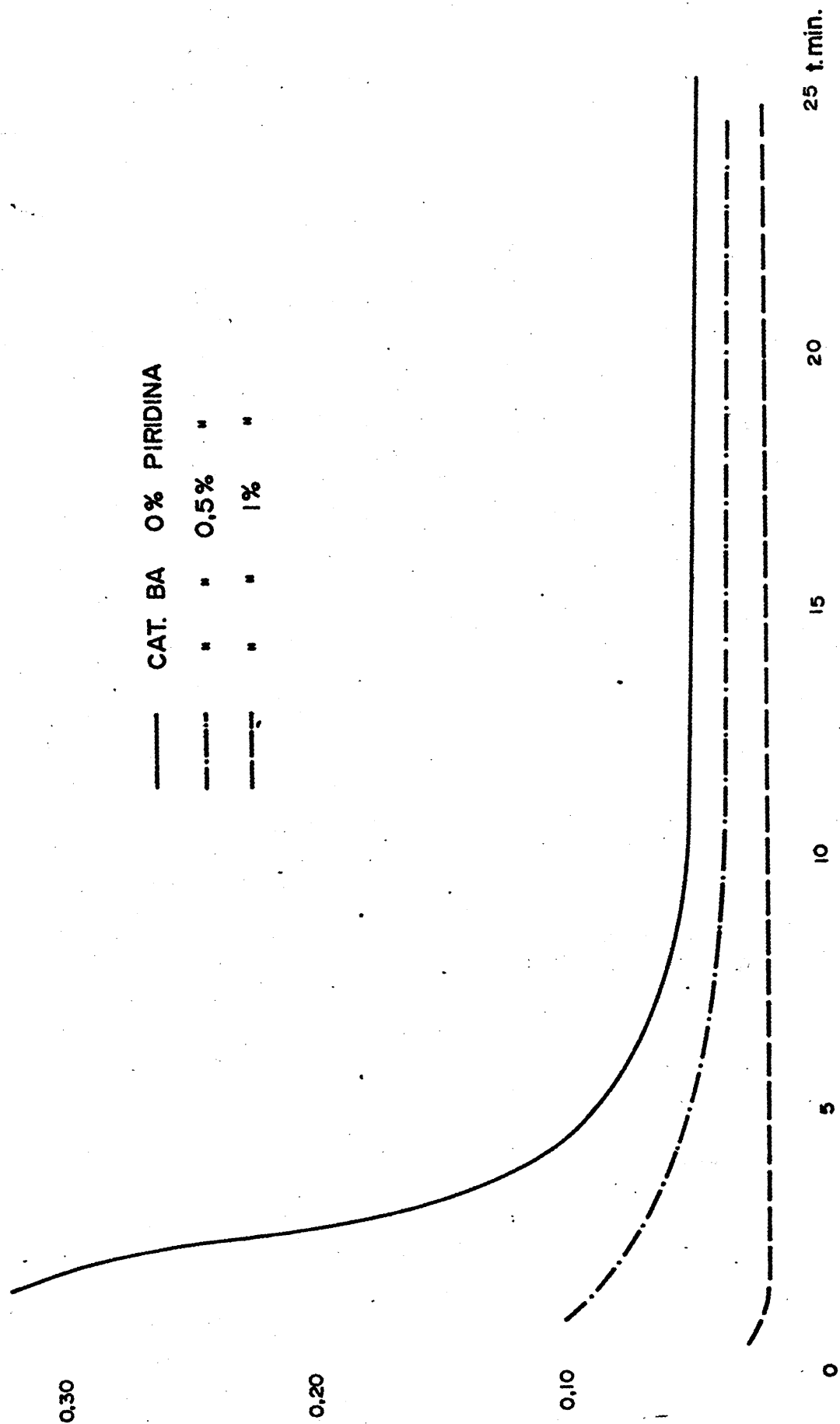


Fig. 70

nfluencia del % de piridina en la alimentación sobre la

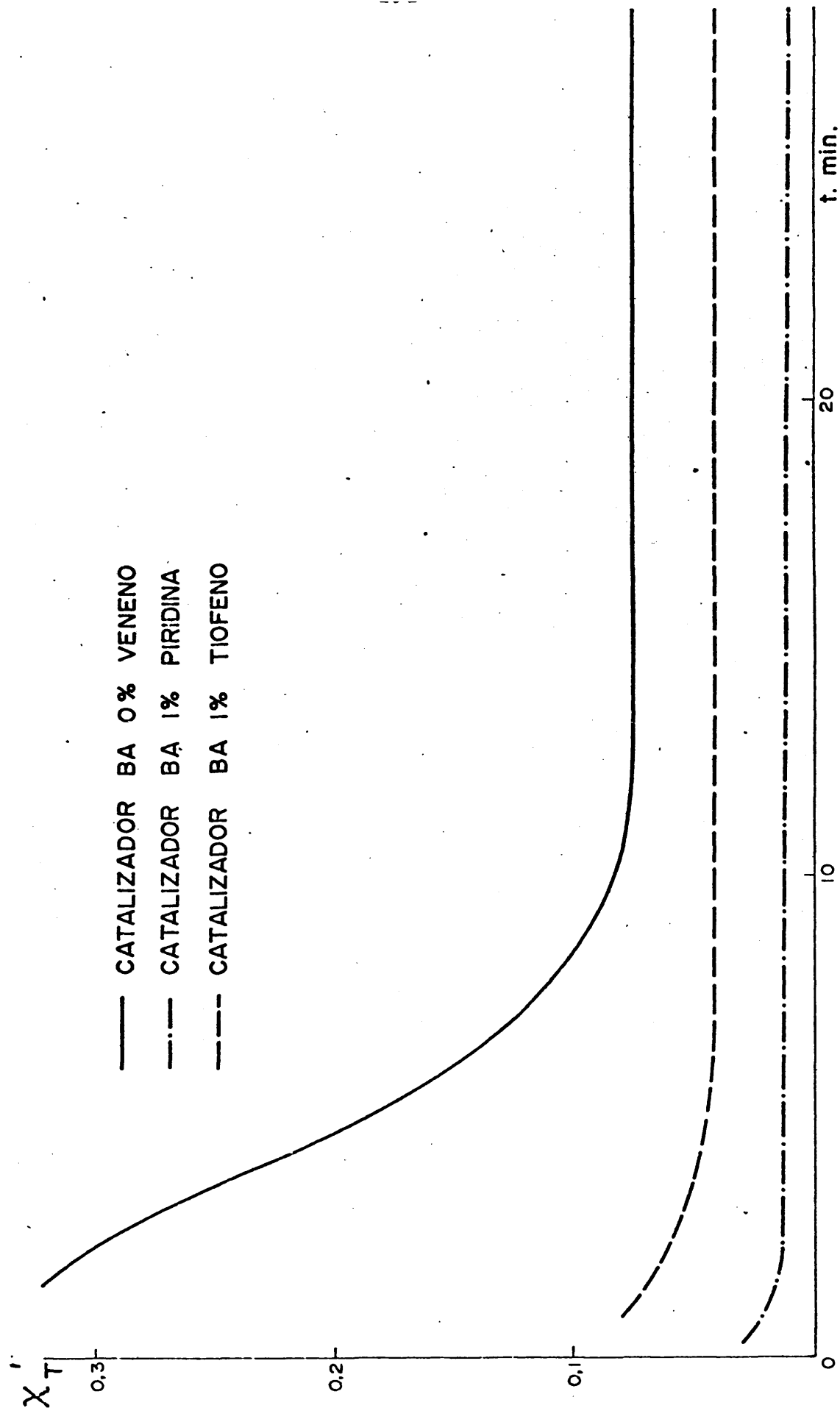


Fig. 71

Influencia de la naturaleza del agente envenenante sobre la conversión total (catalizador BA)

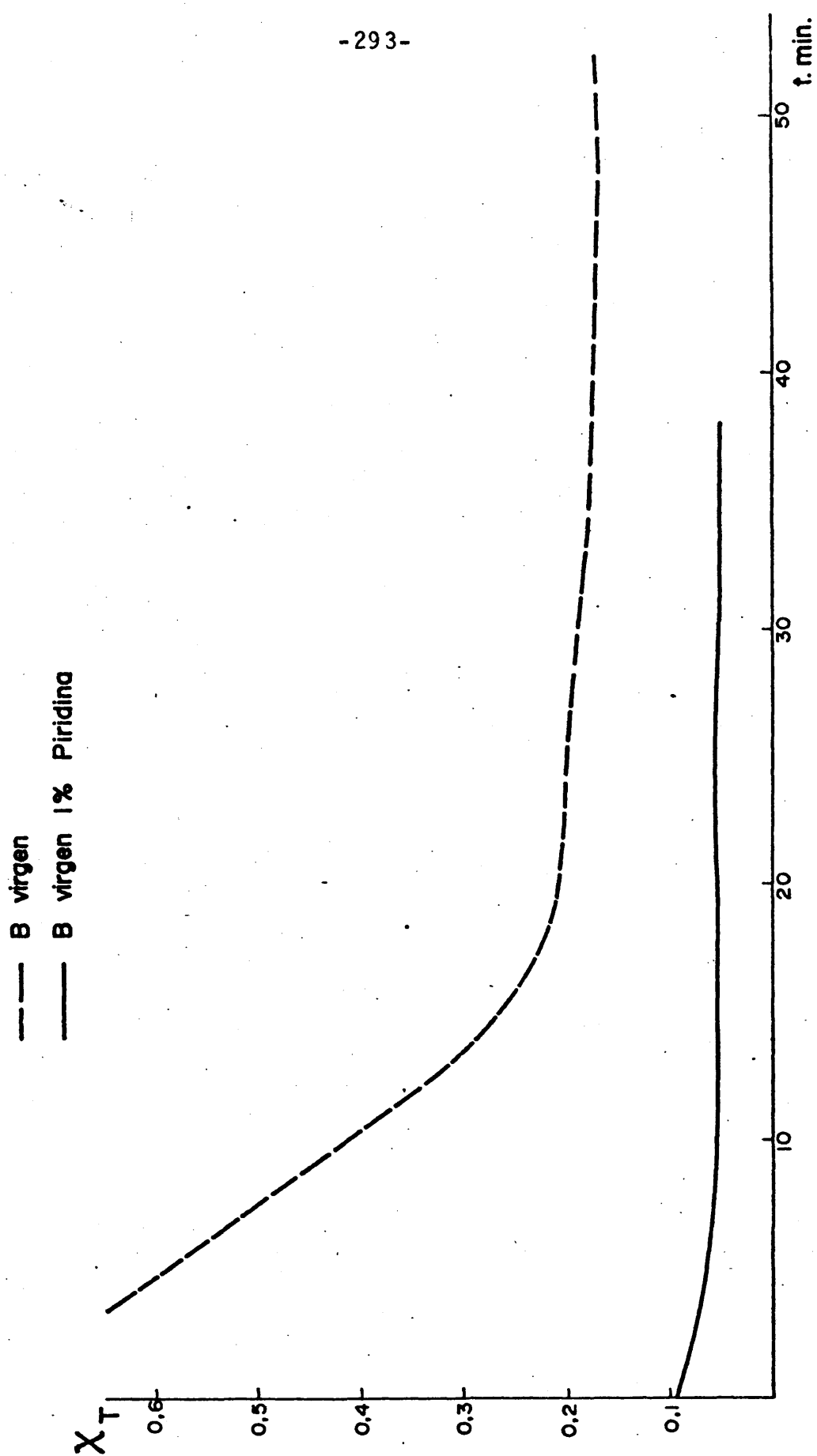


Fig. 72

Influencia de la piridina sobre la conversión total (catalizador B virgen)

análogas a la piridina -1% en volumen- conduce a mayores conversiones que ésta. Por ello podemos deducir que el ortofosfato de aluminio gelificado en medio de óxido de etileno es más resistente al azufre que el nitrógeno básico, como era de esperar, debido a su fuerte carácter ácido.

En la Fig. 72 se muestra el efecto producido por la piridina sobre la actividad del catalizador B virgen. Puede apreciarse que al igual que ocurría con el catalizador envejecido BA (Fig. 70), este pierde toda actividad catalítica a concentraciones de 1% en volumen de piridina, en la alimentación.

Conclusiones análogas parecen deducirse del comportamiento del catalizador obtenido en medio amoniacal, si bien los efectos vienen enmascarados por el rápido envejecimiento de estos compuestos.

5.3. INFLUENCIA DE LA NATURALEZA Y CONCENTRACION DEL VENENO SOBRE LA ACIDEZ TOTAL DE LOS CATALIZADORES

En la Tabla LXVII se muestra la variación de la acidez total, frente a p-dimetilamino azobenceno, utilizando como base valorante n-butilamina, de los catalizadores

Tabla LXVII

Variación de la acidez total, en los catalizadores de la serie BA, con el porcentaje de piridina contenido en la alimentación

Catalizador	% de piridina	Acidez total (mec/%)
BA	----	0,70
BA05R	0,5	0,62
BA1R	1,0	0,36

de la serie BA, una vez regenerados, después de ser sometidos a una reacción de envenenamiento con distintos porcentajes de piridina contenidos en la alimentación.

Puede apreciarse la disminución de la acidez, al aumentar el tanto por ciento de piridina presente en la alimentación, a pesar de haber sido regenerados en corriente de oxígeno a $700 \pm 10^\circ\text{C}$, eliminando así el carbón depositado sobre los catalizadores en el transcurso de la reacción. Esto nos indica la presencia del nitrógeno cuaternizado, unido de forma irreversible al catalizador. Análogas conclusiones a las anteriormente expuestas pueden deducirse de la Tabla LXVIII, donde se comparan los valores de la acidez total de los catalizadores sin regenerar.

Tabla LXVIII

Variación de la acidez total, en los catalizadores de la serie BAC, con el porcentaje de piridina contenido en la alimentación

Catalizador	% de piridina	Acidez total(meq/g)
BAC	0,0	0,32
BA05C	0,5	0,13
BA1C	1,0	0,0

Efectos análogos de disminución de acidez se han observado en los catalizadores vírgenes B y S, al ser sometidos a reacciones de envenenamiento, con piridina y tiofeno, siendo más acusada la disminución en el caso de utilizar piridina que tiofeno debido al fuerte carácter ácido de estos catalizadores.

XI

CONCLUSIONES GENERALES

Se ha realizado un estudio completo del comportamiento de los ortofosfatos de aluminio, gelificados en distintos medios, como catalizadores de la reacción de craqueo de diferentes tipos de hidrocarburos. El estudio se ha extendido al craqueo de dos gas-oils tipo.

Las investigaciones realizadas conducen a las siguientes conclusiones de tipo general:

1) Los catalizadores sintetizados en un medio de óxido de etileno (serie B), poseen mejores propiedades texturales y de acidez que los obtenidos en un medio amoniacal (serie S).

2) Las isothermas de adsorción-desorción de los ortofosfatos, realizadas con amoniaco gaseoso a distintas temperaturas, indican que a la temperatura ambiente coexisten la adsorción física y la química, existiendo compensación de ambos efectos en las dos series estudiadas. La mayor acidez de la serie B (mayor quimisorción), es compensada por el mayor volumen acumulado en poros de la serie S (mayor fisisorción). A elevadas temperaturas, el predominio de la quimisorción sobre la adsorción física, conduce a mayores adsorciones por parte de los catalizadores más ácidos.

3) Las isothermas de adsorción-desorción realizadas con amoniaco, indican que las ramas de adsorción se ajustan al modelo de Langmuir en el intervalo de tempera-

turas 120-310°C a presiones comprendidas entre 100 y 500 mmHg para las dos series de catalizadores. Las ramas de de sorción presentan pendientes prácticamente nulas, lo que indica que la adsorción de amoniaco sobre los catalizadores es un fenómeno eminentemente químico.

4) Las experiencias de adsorción de amoniaco, mues tran una disminución del volumen adsorbido con el aumento de temperatura, en concordancia con lo que sucede con otros sistemas catalíticos descritos en la bibliografía.

5) Los ensayos de craqueo se han iniciado utilizando p-cimeno como producto típico alquilaromático. La elección de este compuesto ha sido debido a que las sustanci as originadas -propileno y tolueno, fundamentalmente-son fácilmente valorables por técnicas, gas-cromatográficas. Los resultados obtenidos en las reacciones realizadas a macro y microescala, indican que el término "actividad catalítica", ha de adontarse en sentido relativo, pudiendo solamente establecerse comparaciones entre valores obtenidos por aplicación de una misma técnica.

6) En los ensayos realizados con p-cimeno, a microescala, sólo se han detectato tolueno y 2-p-tolilpronileno en cantidades apreciables, como productos líquidos de reacción, resultantes del proceso iónico y radicalico, res pectivamente. Con mayor longitud de lecho catalítico (ensayos a macroescala) aparecen, además, benceno, xilenos, estireno, p-toliletileno, etc. El aumento de temperatura hace aumentar la proporción de éstos.

7) Las conversiones totales aumentan con la temperatura en todos los casos, si bien la selectividad dis minuye, en mayor grado a macroescala que a microescala.

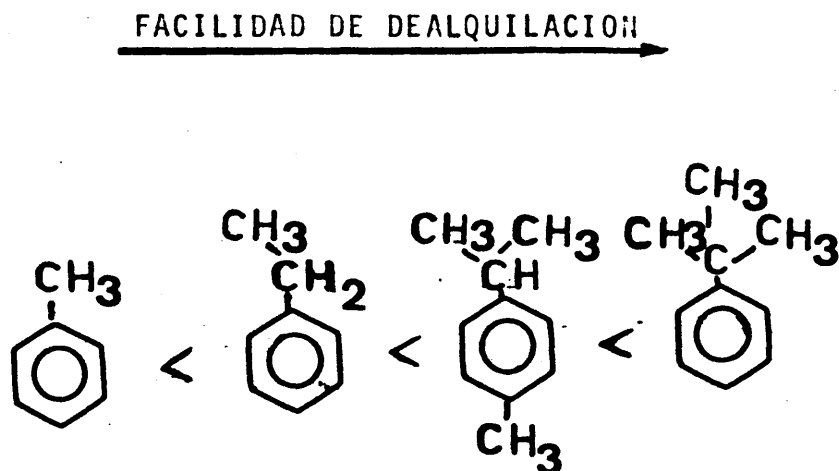
8) La selectividad óntina a tolueno, en el cra-

queo de p-cimeno, corresponde a una temperatura de $500 \pm 10^\circ\text{C}$ y un W/F de 425 g.cat/g.alim./seg.

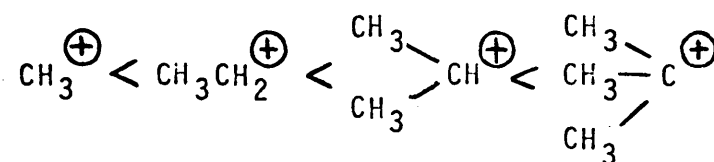
9) Se ha analizado el comportamiento de distintos ortofosfatos de aluminio, obtenidos en distintos medios como catalizadores en el craqueo catalítico de p-cimeno, observándose que los obtenidos en un medio de óxido de etileno, originan mayores conversiones que los sintetizados en medio amoniacal. Asimismo se ha comprobado que cuanto mayores son la acidez y la superficie específica, mayor es el porcentaje de productos de craqueo iónico (tolueno).

10) La relación porcentaje productos de craqueo iónico/porcentaje productos de craqueo térmico, es mayor con los ortofosfatos de aluminio que con los catalizadores convencionales de sílice-alúmina descritos en la bibliografía. Se ha postulado un posible mecanismo que explica todos los productos obtenidos.

11) En el craqueo catalítico de diferentes hidrocarburos alquil aromáticos, con todos los ortofosfatos utilizados, la conversión aumenta de acuerdo con la estabilidad del catión resultante de la ruptura del enlace $\text{C}_{\text{alif}}-\text{C}_{\text{arom}}$. En efecto, el orden seguido es:



ESTABILIDAD DE LOS CATIONES FORMADOS POR RUPTURA DEL ENLA-
CE C_{alif}-C_{arom}



12) Con todos los hidrocarburos alquilaromáticos estudiados, (análogamente a como sucedía con el p-cimeno), los catalizadores obtenidos en medio de óxido de etileno, conducen a mayores conversiones totales que los obtenidos en un medio amoniacal de pH=6,4. Asimismo éstos se desactivan más rápidamente que aquéllos. Como se puede observar en esta Memoria, alguno de los obtenidos en medio de óxido de etileno, después de cincuenta reacciones y subsiguientes regeneraciones, conduce a conversiones muy aceptables (45%).

13) Utilizando metilciclohexanonas (mezcla de isómeros), como compuestos referibles a base nafténica, se ha puesto de manifiesto que la estabilidad del anillo ciclohexánico conduce a conversiones totales inferiores que en el caso de los hidrocarburos alquilaromáticos. No obstante, la temperatura óptima de trabajo compatible con cierta selectividad, aparece a $550 \pm 10^\circ\text{C}$, lo mismo que con los alquilaromáticos.

14) Como compuesto referible a base parafínica, se ha elegido el cetano (n-hexadecano). Las condiciones óptimas para el craqueo catalítico de este hidrocarburo son $500 \pm 10^\circ\text{C}$ de temperatura y un tiempo espacial de 52 g.cat/g.alim/seg.

15) La fuerza ácida total y la superficie espe-

eficacia de los catalizadores utilizados influye muy poco en el craqueo del cetano. Esto está de acuerdo con la teoría postulada por Thomas, según la cual el primer paso en el craqueo de las n-parafinas es la formación de una olefina, vía térmica, que se transforma en un ión carbonio por interacción con cualquier centro ácido del catalizador.

16) Una vez realizado el craqueo de hidrocarburos tipo, se inició el estudio del craqueo de gas-oils perfectamente conocidos, utilizados en fines industriales. Las condiciones óptimas de reacción en ambos casos, aparecen a $500 \pm 10^\circ\text{C}$ de temperatura, velocidad espacial de 0,041 g.alim/seg/g.cat, relación g.cat/g.alim=0,248 y flujo de arrastre de nitrógeno (como gas portador), de $1 \text{ cm}^3/5 \text{ seg}$.

Con estas condiciones se alcanzó un 24% de conversión a gasolinas, por paso y un I.O. Research claro de 89.

Con los dos gas-oils utilizados, las gasolinas obtenidas poseen un factor de caracterización (K_{UOP}) aproximado de 11,5.

17) Las gasolinas obtenidas con los ortofosfatos de aluminio, presentan un porcentaje elevado de aromáticos, mayor que el obtenido con otros catalizadores de craqueo convencionales. Por otra parte se ha comprobado que la proporción de aromáticos aumenta con la temperatura.

18) La textura del catalizador (superficie específica, sistema poroso y acidez) influye muy poco en las conversiones obtenidas con ambos gas-oils. Esto era de esperarse, a la vista de lo que sucedió con el cetano, pues los dos gas-oils poseen una elevada proporción de parafinas.

19) Dentro de las pequeñas variaciones observa-

das en la conversión, ésta es mayor con los catalizadores parcialmente envejecidos, que con los vímeres. Este hecho que sorprende a primera vista, puede explicarse si se tiene en cuenta con el envejecimiento aumenta el radio más probable de poro, con lo cual la difusión de las voluminosas moléculas de gas-oil ($C_{10}-C_{20}$) hacia los centros activos del catalizador se realiza más fácilmente.

20) Los gas-oils con un mayor contenido en azufre, originan conversiones inferiores a gasolinas, debido al envenenamiento del catalizador por aquel elemento.

21) Se ha determinado, tanto a micro como a macroescala, la variación de la conversión total con el tiempo de reacción. El catalizador obtenido en medio de óxido de etileno (B virgen), tiende a producir las mismas conversiones, a tiempos infinitos que el catalizador, A7, obtenido asimismo en medio de óxido de etileno pero envejecido. En todos los casos, los catalizadores obtenidos en medio amoniacoal (serie S) se desactivan mucho más rápidamente con el tiempo que los obtenidos en óxido de etileno.

22) De las experiencias realizadas, y de acuerdo con los trabajos efectuados en nuestro Departamento, se deduce que las propiedades de acidez ejercen una acción mucho menos acusada en la actividad catalítica frente al craqueo de n-cimeno, que la superficie específica o sistema poroso del catalizador.

23) Los estudios realizados sobre la degradación química de los ortofosfatos de aluminio utilizados como catalizadores, indican un ligero descenso en el contenido de ión PO_4^{3-} con el tiempo de utilización. El valor anormalmente bajo (80%) del catalizador A7, puede ser debido a la presencia del carbón ocluido de forma irreversible en sus poros, después del número elevado de reacciones a que ha

sido sometido.

24) Se ha estudiado el efecto del envejecimiento sobre la superficie específica y el volumen acumulado de poros de los catalizadores de las series B, S y A7. Puede apreciarse que la disminución de estas magnitudes con el envejecimiento es más acusada en los catalizadores recién obtenidos: serie B (B y BR) y serie S (S y SR), que en los catalizadores envejecidos A7 y A7R. Esto puede explicarse por la erosión debida a las bruscas variaciones de volumen y temperatura, producidas en los poros de los catalizadores durante la regeneración, a la que serán más sensibles, lógicamente, los catalizadores con poros pequeños. Los compuestos de la serie A7, por haber alcanzado un grado de envejecimiento constante, poseerán una estructura porosa insensible a estos cambios.

El envenenamiento por deposición de carbón origina efectos análogos a los anteriormente descritos, para todos los catalizadores utilizados en esta Memoria. Sin embargo, los compuestos de mayor superficie específica, son los más afectados.

25) La determinación del tamaño y distribución de poros de las tres familias de catalizadores utilizadas (B, S, A7), en distintos grados de envejecimiento, indican que los poros de radio inferior a 10Å permanecen inalterados, en la reacción de craqueo de p-cimeno. Las dimensiones moleculares de este compuesto impiden el fácil acceso de la molécula orgánica a estos pequeños poros. Los poros de radio superior a 18Å son los que experimentan mayores fluctuaciones, lo cual sugiere que en ellas se produce la reacción.

26) La acidez total de los catalizadores de las series B y S, disminuye grandemente con el envejecimiento.

La de los compuestos de la serie A7 (envejecidos), lógicamente apenas experimentan variación.

27) El tanto por ciento de carbonización en todos los hidrocarburos alquilaromáticos de la serie α -metálica, es practicamente nula en las condiciones de reacción utilizadas en esta Memoria, salvo en el caso del Tolueno que adquiere cierta entidad. Por otra parte, el p-cimeno (que origina tolueno) conduce a mayores carbonizaciones que el cumeno (que origina benceno). De estos hechos parece deducirse que el tolueno es el principal responsable del envenenamiento (106).

28) Se ha estudiado el envenenamiento producido en los catalizadores por efecto de la piridina y el tiofeno, comprobándose que aquella hace disminuir grandemente el rendimiento de la reacción de craqueo de p-cimeno. El envenenamiento total de los ortofosfatos de aluminio aparece a concentraciones de 1% (en volumen) de piridina. Estas concentraciones son bastantes elevadas, si se comparan con datos extraídos en la bibliografía, para otros catalizadores.

XII

BIBLIOGRAFIA

XII.1. OBRAS DE CARACTER GENERAL CONSULTADAS y a las que no se hace referencia de un modo directo en el transcurso de esta Memoria.

a) Catálisis heterogénea

CATALYSIS.- Georg- Maria Schwab, Mc. Millan and Co., London (1937)

THE MECHANISM OF CONTACT CATALYSIS.- R.H. Griffith, Oxford University Press (1946).

SURFACE AREA DETERMINATION.- Proceedings of the International Symposium on Surface Area Determination, London (1969)

PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS OF ADSORBENTS AND CATALYST.- B.G. Linsen, Academic Press, London (1970)

ADSORPTION - DESORPTION PHENOMENA.- F. Ricca, Academic Press London (1972)

CATALYSIS REVIEWS.- Tomos I al VII.- Edit. por Marcel Dekker Ind., New York, (1968-1973)

b) Craqueo de productos petrolíferos

REFINACION DE PETROLEOS.- Nelson, W.L., Editorial Reverté, (1958)

RAFFINAGE ET GENIE CHIMIQUE.- Muithier, P., Technin (1965) vol. I.

MODERNA TECNOLOGIA DEL PETROLEO.- The Institute of Petroleum, Editorial Reverté, (1963)

EFFECT OF FEED COMPOSITION ON CATALITIC CRACKING YIELDS.-

White, P.J. Oil and Gas Journal., Mayo (1968), pag.
112-116.

WHAT'S HAPPENING IN THE CATALITIC CRACKING. NPRA questions
and answers.- Oil and Gas Journal.

Febrero 1970 pag. 94-100

Marzo 1970 pag. 61-67

Marzo 1970 pag. 69-70

PETROLEUM PROCESSING HANDBOOK.- Bland W.F. y Davison R.L.,
Mc. Graw-Hill (1967)

BOOK OF ASTM STANDARDS. Parte 17, (1968)

CARACTERISTIQUES DES CARBURANTS ET COMBUSTIBLES, ET LEUR IN-
FLUENCE SUR LE FONCTIONNEMENT DES MOTEURS.- Durier,
Technip (1969)

CHEMICAL TECHNOLOGY OF PETROLEUM.- Cruse y Stevens, 3^a edi-
ción, Mc.Graw-Hill, New York (1960).

XII.2. REFERENCIAS DIRECTAS

1. BURTON.- Ind. Eng. Chem., 10, 484 (1918)
2. RICE y HERZFELD.- J. Am. Chem. Soc. (1934)
3. HERBST, H.- Erdöl und Teer, 2, 256, 411 (1926)
4. KABAYASHI, K. y TAMAHOTA, K.- J. Am. Chem. Ind. (Japan) 50, 54 (1927)
5. OBLAD.- Advances in Catalysis, vol. III, p.198, Academic Press, Inc, New York (1951)
6. VORHEES.- Petrol. Eng. 28, (3), C-11 (1956)
7. GREENSFELDER, VOGEL y GOOD.- Ind. Eng. Chem., 41, 2573 (1949)
8. HANSFORD.- Ind. Eng. Chem., 39, 849 (1947)
HANSFORD, WALDO, DRAKE y HONING.- Ind. Eng. Chem., 44, 1108 (1952)
HIRSCHLER y HUDSON.- J. Catal., 3, 239-251 (1964)
KRAMARZ, W. y WLODAROWSKY, A.- Nafta, 28, (10), 464-7, (1972)
9. THOMAS.- Ind. Eng. Chem., 41, 2564 (1949)
10. HAMBLETON, F.H. y HOCKEY, J.A.- J. Catal., 20, 321-332 (1971)
11. KEARBY, K.K., (Esso Research Eng. Co., Linden N.J.), Actes Congr. Inter. Catalysis, 2e, Paris, 2, 2267 (1960)
12. ZHAVORONKOV, M.N. y ROSDOVSKAYA, I.- Kinet. Katal., 12 (3), 672-7 (1971)
SPOZHAKINA, A., SOTIROVA, A., TYUFEKCHIEVA, I. y REDAV, R.- Izv. Otd. Kim. Nauk. Bulg. Akad. Nauk, 6

- (2), 397-401 (1973)
13. GREENSFELDER y VOGEL.- Ind. Eng. Chem., 37, 514 (1945)
GOOD, VOGEL y GREENSFELDER.- Ind. Eng. Chem., 39, 1032
(1947)
 14. ENGLOFF, MORRELL, THOMAS y BLOCH.- J. Am. Chem. Soc.,
61, 3571 (1939)
 15. HINDEN, OBLAD y MILL.- J. Am. Chem. Soc., 77, 535-B,
(1955)
 16. BLOCH y THOMAS.- J. Am. Chem. Soc., 66, 1589 (1944)
 17. THOMAS, HOEKSTRA y PINSKTEEN.- J. Am. Chem. Soc., 66,
1964 (1944)
 18. GREENSFELDER, VOGEL y GOOD.- Ind. Eng. Chem., 37, 1168
(1945)
 19. ANDREU, P., VILLAMIZAR, C. y CAVALLETO, C.- Acta Cien-
tífica Venezolana, III Simposio Iberoamerica-
no de Catálisis y Reacciones Térmicas, 126
(1973)
 20. BLOCH, H.S., PINES, H. y SCHMERLING, L.- J. Am. Chem.
Soc., 68, 153 (1946)
 21. EVANS, A.G. y POLANYI, M.J.- J. Chem. Soc., 252 (1947)
 22. OBLAD, MILLIKEN y MILLS.- Advances in Catalysis, vol.
III., p. 149, Academic Press, New York (1951)
 23. PINES, H. y CSICSERY, S.M.- Chem. and Ind., 1398 (1961)
 24. ANDREU, P., MARTIN, G. y NOLLER, J.- J. Catal. 21, 255-
-262 (1971)
 25. KUBOKAWA, YATAKA, MIYATA y HISASHI.- J. Catal., 12, (3)
317-20 (1968)
 26. DE BOER, J.H., VISSEREN, W.J.- Catalysis Reviews, 5,
591, Marcel Dekker Inc. New York (1972)
 27. CAMPBELL, D.R. y WOJCIECHOWSKI, B.M.- J. Catal., 23,
307-314 (1971)
 28. PARERA, J.M., HILLAR, S.A., VINCENZINI, J.C. y FIGOLI,
N.S.- J. Catal., 21, 70-7 (1971)
 29. MILLS, C.A., BOEDEKER, E.R. y OBLAD, A.G.- J. Catal., 1
379 (1962)
 30. WILLIAM, BOYD, HORTON y RUSSEL.- J. Catal., 3, 113-122

(1964)

31. MARINAS, J.M.- Tesis doctoral, Fac. Ciencias, Univ. Com_{plutense}, Madrid, Serie A, n° 141 (1971)
32. GREGG y SING.- Adsorption, surface area and porisity, Academic Press, New York (1967)
33. BRUNAUER y EMMETT.- J. Am. Chem. Soc., 59, 2682 (1937)
BRUNAUER, EMMETT y TELLER.- J. Am. Chem. Soc., 60, 309, (1938)
34. De BOER, J.H.- The structure in properties of porous materials.- D.H. Everett y S. Stone, Edts., p, 68., Butterworth, London, (1968).
35. KENNETH, E. HAYES.- J. Catal., 20, 414-5 (1971)
BENSON, J.E. y ROBERT, L. CARTEN.- J. Catal., 20, 416-9 (1971)
36. CAYER, F.H.- Ind. Eng. Chem., 25, 1122 (1933)
37. TANABE, K.- Solid acids and Bases, Kodansha, Tokyo, Academic Press. New York (1970)
38. DONNET, J.B.- Bull. Soc. Chim. Fr., 3353 (1970)
39. WALLING.- J. Am. Chem. Soc., 72, 1164 (1950)
40. WEIL-MALHERBE, H. y WEISS, J. Chem. Soc., 2164 (1948)
41. IKEBE, K., HARA, N. y MITA, K.- Kogyo Kagaku Zasehi, 56 722 (1953)
42. TRAMBOUCE, Y., De MORGUES, L. y PERRIN, H.- J. Chem.Phys 51, 723 (1954)
43. TOPCHIEVA, K.V., MOSKOVSKAYA, I.F., y DOBROKHOTOVA, N. A.- Kinet. Catal. USSR, Eng. Transl., 5, 910, (1964)
44. TURKEVICH, J., NOZAKI, F., y STAMIREs, D.- Proceedinds of the 3rd. International Congress on Cataly-sis, Amsterdam, 1964, vol. I. Wiley New York, 1965, n.586.
45. HALL, H.K., LEFTIN, H.P., CHESELKE F. J. y ORELLY, D. E.- J. Catal., 2, 506 (1963)
46. LAW, H.J.D., y RAMAMURTH, P.- J. Phys. Chem., 73, 3 161 (1968)

47. BASILA, H.R. y KANTNER, T.R.- J. Phys. Chem., 71, 467 (1967)
48. JACOBS, P.A. y UYTTERHOEVEN, J.B.- J. Catal., 26, 175-190 y 191-201 (1972)
49. CLARK, R.O., BALLOU, E.V. y BARTH, R.T.- Anal. Chim. Acta, 23, 189 (1960)
50. THOMAS, C.L.- Ind. Eng. Chem., 41, 2564 (1949)
51. OBLAD, A.G., MILLIKEN, T.H., Jr., y MILLS, C.A.- Advan. Catal., 3, 199 (1951)
52. TAMELE, H.W.- Discussions Far. Soc., 8, 270 (1950)
53. BENESI, H.A.- J. Phys. Chem., 61, 970 (1957)
54. RICHARDSON, R.L. y BENSON, S.W.- J. Phys. Chem., 61, 405 (1957)
55. MILLS, C.A., BOEDECKER, E.R. y OBLAD, A.G.- J. Amer. Chem. Soc., 72, 1554 (1950)
56. MURAKAMI, Y. y SHIBA, T.- Actes Congr. Int. Catal. 2e. Paris III, No1, 129, (1960)
57. MATSUZAKI, I., FUKUDA, Y. KOBAYASHI, T., KUBO, K. y TANABE, K.- Shokubai (Tokyo), 11 (6), 210 (1969)
58. UCHIDA, H. y TENMA, M.- Shokubai (Tokyo), 4 (4), 353 (1962)
59. VOLTZ, S.E. y WELER, S.W.- J. Phys. Chem., 62, 572 (1958)
60. ESCARD, J.- J. Chem. Phys., 51, 638 (1954)
61. HIRSHLER, A.E.- J. Catal. 6, 1 (1966)
62. PERI, J.B.- J. Phys. Chem., 69, 231 (1965)
63. WILMOT, W.H., BARTH, R.T. y MACLEVER, D.S.- Proceedings of the 3rd International Congress on Catalysis. Amsterdam, 1964, vol, 2 Wiley New York, 1965, n.1288.
64. HEDEMA, J., Van BOKHOVEN, G.H. y KUIFER, A.E.- J. Catal 25, 238-244 (1972)
BLOMFIELD, C.A. y LITTLE, L.H.- J. Catal., 21, 149-158 (1971)
65. LANGMUIR, I.- J. Am. Chem. Soc., 37, 1137 y 40, 132 (1918)

66. WATSON y NELSON.- Ind. Eng. Chem., 25, 880 (1933)
67. ALEXANDER, J., SHIMP, H.G.- Natl. Petroleum News, 36,
31R, 537 (1944)
68. GREENSFELDER, B.S., VOGEL, H.H. y GOOD, G.M.- Ind. Eng.
Chem., 41, 2573-2584 (1949)
69. ARCHIBALD, R.C., MAY, N.C. y GREENSFELDER, B.S.- Ind.
Eng. Chem., 44, 1811-1817 (1952)
70. KIEZEL, RUTKOWSKI y TOMASIK.- Chem. Stosow, Ser, A, 13
(2), 183-198 (1969)
71. JOHNSON, O.- J. Phys. Chem., 59, 823 (1955)
72. SHAO, E., TUNG y MEINICH, E.- J. Catal., 4, 586-596
(1965)
73. MASAFUMI MAKI.- J. Fuel. Soc., Japan, 32, 304-7 (1953)
74. Idem.- 32, 308-13 (1953)
75. ZHOVOROV YU, M. y PANCHENKOV, G.N., TARARINTSIVA, G.M. y
PIVOVAROV, A.T.- Izv. Vyssh., Ucheb. Zaved., Neft.
Gas, 1973, 16 (18), 55-7 (Russ)
76. GREENSFELDER, VOGEL y GOOD.- Ind. Eng. Chem., 37, 1168
(1945)
77. THOMAS, HOEKSTRA y KINKSTON.- J. Am. Chem. Soc., 66, 1964
(1944)
78. MARTIN, G., ANDREU, P., C.A., IX, 132181 (1970)
79. Idem.- J. Catal., 21, (3), 255-62 (1971)
80. FORNI, J. y CARRA, S.- C.A. IV. 135743 k (1972)
81. REIF, H.E., KRESS, R.F. y SMITH, J.S.- Petroleum refi-
ner, Mayo 1961
82. WHITE, P.J.- Oil and Gas Journal.- Mayo 20, 119-122 (1968)
83. What's happening in cat. cracking.- Oil and Gas Journal
Febrero 94-100 (1970)
Marzo 61-67 (1970)
84. MANSHILEN y VOROTNIKOV.- Nefteprodukt Neftekhim (Moscow)
1973 (9), 54-8 (Russ)
85. MATVEEVA, N.K. y POPOVA, L.A.- Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved.
Neft. Gaz, 1973, 16 (1), 53-61 (Russ)
86. WILLIAM, BOYD, HORTON, RUSSELL y MAATHAN.- Catal., 3, 113-
-122 (1964)

87. WEISZ, P.B. y GOODWIN, R.- J. Catal., 2, 397-404(1963)
88. Idem.- J. Catal., 6, 227-236 (1966)
89. WEISZ, P.B. y PRATER, C.P.- Advan. in Catalysis, 6,143 (1954)
90. PRATER, C.P. y LAGO, R.M.- Advan. in Catalysis, 8,298 (1956)
91. RUDERHAUSEN, C.G. y WATSON, C.G.- Chem. Eng. Sci., 3, 110 (1954)
92. CRAWFORD, P.B. y CUNNINGHAM, W.A.- Petrol. Refiner, 35, 1, 169 (1950)
93. EBERLY, P.E.- I.E. Chem. Pro. Des. y Dev., 5, 193 (1966)
94. SZEPE, S. y LEVENSPIEL, O.- "Catalyst Deactivation".IV Simposio Europeo de Ingenieria de la Reacción Química, Bruselas, Septiembre, 1968, Pergamon Londres (1971)
95. BARTH, R.T. y BALLOW, E.V.- Anal. Chem., 33, nº 8, 108 Julio (1961)
96. Spectrophotometric data for colorimetric anal. IUPAC, Butterworths, Londres, 1963
97. SADA, E. y MEN, C.Y.- Chem. Eng. Sci., 22, 559-571 (1971)
98. WHEDER, A.- Advances in Catalysis, vol/,p.250, Academic Press, New York, 1951
99. Idem.- Catalysis, vol. 2, p.105, Reinhold, New York, 1965
100. CARBERRY, J.J.- A.I. Chem. E.J.L., 1961, 7, 350
101. Idem.- Chem. Eng. Sci., 1962, 17, 675
102. DESTERGAARD, K.- Act. Chem. Scand., 1961, 15, 2037
103. HARS, P. y GORGELS, H.J.- Chem. Eng. Sci., Suppl. Third European Symposium Chemical Reaction Engineering, p.55, Pergamon, Oxford
104. HILLS, G.A., BOEDEKER, E.R. y OBLAD, A.C.- J. Am. Chem. Soc., 72, 1554 (1950)
105. HO SHIH TING, ROMANOVSKII, B.V. y TOPCHIEVA-Vestn. Mosk Univ. Sec. II, 22, (3), 17-21(1967), Russ
106. C. VIMENEZ, J.M. MARINES, R. PEREZ A-OSSORIO y J.V. SINISTERRA Anales de Química. Trabajo en Prensa.

A P E N D I C E

En este apéndice se muestran los listados de los programas utilizados en esta Memoria (sin fichas de control) para los cálculos de tamaño y distribución de poros y quimisorción de vapores básicos.

DDDDDD - EFN - SENTENCIA FUENTE - IFN(S) -

AUTOR J.V. SINISTERRA GAGO

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION-
DESORCION, TAMAÑO Y DISTRIBUCION DE POROS Y SUPERFICIE
ESPECIFICA DE SOLIDOS POR EL METODO DEL MICRO B.E.T.

SIGNIFICADO DE LAS VARIABLES QUE INTERVIENEN EN EL PRO-
CESO OPERATIVO

RMANK LECTURA DEL MANOMETRO EN LA ADSORCION

RMKD LECTURA DEL MANOMETRO EN LA DESORCION

P PRESION CORREGIDA

BU LECTURA DE LA BURETA EN LA ADSORCION

V VOLUMEN INTRODUCIDO EN LA ADSORCION

VCN VOLUMEN INTRODUCIDO EN LA ADSORCION EN C.N.

VM VOLUMEN MUERTO EN LA ADSORCION

VVADS VOLUMEN ADSORBIDO EN LA ADSORCION

PKHE LECTURA DEL MANOMETRO EN EL CALIBRADO CON HELIO

PHE PRESION CORREGIDA EN EL CALIBRADO CON HELIO

BUHE LECTURA DE LA BURETA EN EL CALIBRADO CON HELIO

VHE VOLUMEN INTRODUCIDO EN EL CALIBRADO CON HELIO

VCNHE VOLUMEN INTRODUCIDO EN C.N. EN EL CALIBRADO CON
HELIO

PD PRESION CORREGIDA EN LA DESORCION

BUD LECTURA DE LA BURETA EN LA DESORCION

VD VOLUMEN REMANENTE EN LA DESORCION

VCND VOLUMEN REMANENTE EN LA DESORCION EN C.N.

VMD VOLUMEN MUERTO EN LA DESORCION

VADSD VOLUMEN ADSORBIDO EN LA DESORCION

DP, RDI, AT, T, DPC, ROCI, RC, ATC, R CONSTANTES DE DE BOER PARA
LA COMPUTACION EN POROS CILINDRICOS Y SLIT-SHAPPED

```

DOUBLE PRECISION X(100),Y(100),A(100),YC(100),DESVTP,CORREL,
*C(100,100),R(100),YD(100),XD(100),AD(100),YCD(100),BD(100),
*CD(100,100),DESVTD,CORRED
DIMENSION RMANK(100),RMKD(100),P(100),BU(100),V(100),VCN(100),
*VM(100),VVADS(100),YP(100),PKHE(100),PHE(100),BUHE(100),
*VHE(100),VCNHE(100),FFF(100),PD(100),FD(100),VD(100),VCND(100),
*VMD(100),VADSD(100),DP(100),RDI(100),AT(100),T(100),
*DPC(100),RDIC(100),RC(100),ATC(100),BUD(100)

```

```

READ(5,1) NDTHE,NDT,NDTD,CERO,CEROV,GR,PA,TA,PAHE,TAHE

```

```

READ(5,2) (PKHE(I),I=1,NDTHE)

```

```

READ(5,3) (BUHE(I),I=1,NDTHE)

```

```

READ(5,4) (RMANK(I),I=1,NDT)

```

```

READ(5,5) (BU(I),I=1,NDT)

```

```

READ(5,6) (RMKD(I),I=1,NDTD)

```

```

READ(5,7) (BUD(I),I=1,NDTD)

```

```

READ(5,8) NGRCAR

```

```

READ(5,9) (TITUL,I=1,NGRCAR)

```

```

READ(5,10) (DP(I),I=1,66)

```

```

READ(5,11) FP,C

```

```

READ(5,12) (RDI(I),I=1,66)

```

```

READ(5,13) (R(I),I=1,66)

```

```

READ(5,14) (AT(I),I=1,66)

```

```

READ(5,15) (DPC(I),I=1,66)

```

```

READ(5,16) (RDIC(I),I=1,66)

```

```

READ(5,17) (RC(I),I=1,66)

```

```

READ(5,18) (ATC(I),I=1,66)

```

```

CATALIZADOR S05R1

```

```

DO 30 J=2,NDTHE

```

```

VHE(J)=0.

```

```

VCNHE(4)=0.

```

```

VHE(J)=VHE(J)+(CERO-BUHE(J))

```

```

VCNHE(J)=VCNHE(4)+(((0.3595*PAHE)/TAHE)*VHE(J))

```

```

0 CONTINUE

```

```

WRITE(6,100) (VHE(I),I=1,NDTHE),(VCNHE(I),I=1,NDTHE)

```

```

DO 31 J=1,NDTHE

```

```

PHE(J)=0.

```

```

PHE(J)=PHE(J)+((CERO-PKHE(J))-(((CERO-PKHE(J))/25.)*0.1))

```

```

WRITE(6,101)

```

```

1 CONTINUE

```

```

DO 32 J=1,NDTHE

```

```

VD(J)=0.

```

```

VD(J)=VD(J)+((VCNHE(J)/PKHE(J))*1000.)

```

```

2 CONTINUE

```

```

DO 33 J=1,NDTHE

```

```

SUMVD=0.

```

```

SUMVD=SUMVD+VD(J)

```

```

3 CONTINUE

```

```

VVD=0.

```

```

RHE=NDTHE

```

```

VVVD=VVD+(SUMVD/RHE)

```

```

WRITE(6,102) VVD

```

```

MI=NDT+1

```

```

*****
CALCULO DE LA ISOTERMA DE ADSORCION

```


C

```

DO 300 II=1,NDT
P(II)=0.
X(II)=0.
FFF(II)=0.
P(II)=P(II)+(((CERO-RMANK(II))-(((CERO-RMANK(II))/25.)*0.1))
X(II)=X(II)+(P(II)/PA)
FFF(II)=FFF(II)+((P(II)*1.007)/100.)

```

300 CONTINUE

```

DO 301 II=1,NDT
V(II)=0.
VCN(II)=0.
VVADS(II)=0.
VM(II)=0.
Y(II)=0.
V(II)=V(II)+(CEROV-BU(II))
VCN(II)=VCN(II)+(((0.3595*PA)/TA)*V(II))
VM(II)=VM(II)+((VVD*P(II))/1000.)
VVADS(II)=VVADS(II)+(ABS(VCN(II)-VM(II)))
Y(II)=Y(II)+(VVADS(II)/VGR)

```

301 CONTINUE

```

DO 302 M=2,20
CALL AJUSTE (X,Y,NDT,M,A,B,C,YC,DESVTP,CORREL)
CALL WRIT(TITUL,NGCAR,M,A,NDT,X,Y,YC,DESVTP,CORREL)
CALL POROS(M,A,X,YC,DP,FP,RDI,R,AT,CC,992)
CALL POROS (M,A,X,YC,DPC,FP,RDIC,RC,ATC,CC,992)

```

302 CONTINUE

```

WRITE(6,103) NDT,PA,TA,GR,PAHE,TAHE,NDTHE
WRITE(6,104) (RMANK(I),FFF(I),P(I),I=1,NDT)

```

```

*****
*****
*****
CLACULO DE LA ISOTERMA DEDESCORCION

```

```

DO 303 I=1,NCTD
PD(I)=0.
XD(I)=0.
FD(I)=0.
VD(I)=0.
VCND(I)=0.
VADSD(I)=0.
VMD(I)=0.
YD(I)=0.
PD(I)=PD(I)+(((CERO-RMKD(I))-(((CERO-RMKD(I))/25.)*0.1))
XD(I)=XD(I)+(PD(I)/PA)
FD(I)=FD(I)+((PD(I)*1.007)/100.)
VD(I)=VD(I)+(CEROVD-BUD(I))
VCND(I)=VCND(I)+(((0.3595*PA)/TA)*VD(I))
VMD(I)=VMD(I)+((VVD*PD(I))/1000.)
VADSD(I)=VADSD(I)+(ABS(VCN(I)-VMD(I)))
YD(I)=YD(I)+(VADSD(I)/GR)

```

303 CONTINUE

```

DO 305 M=2,20
CALL AJUSTE (XD,YD,NDTD,M,AD,BD,CD,YCD,DESVTD,CORRED)
CALL WRIT(TITUL,NGCAR,M,AD,NDTAD,XD,YD,YCD,DESVTD,CORRED)

```

DDDDDD - EFN - SENTENCIA FUENTE - IFN(S) -

CALL POROS (M,AD,XD,YCD,DP,FP,RDI,R,AT,CC,992)

CALL POROS (M,AD,XD,YCD,DPC,FP,RDIC,RC,ATC,CC,992)

5 CONTINUE

WRITE(6,105) BU(I),VD(I),VCND(I),VMD(I),VADSD(I),YD(I)

DO 35 IK=2,8

J=IK

YP(IK)=0.

IF (X(IK).GT.0.35) GO TO 35

YP(IK)=YP(IK)+(P(IK)/(VADSD(IK)-(PA-P(IK))))

5 CONTINUE

CALL AJUST (X,YP,J,GR)

1 FORMAT(3I2,F5.1,F4.1,F6.4,4F5.1)

2 FORMAT(8F5.1)

3 FORMAT(8F4.1)

4 FORMAT(3(10F5.1))

5 FORMAT(3(10F4.1))

6 FORMAT(3(10F5.1))

7 FORMAT(3(10F4.1))

8 FORMAT (I2)

9 FORMAT(12A6)

0 FORMAT(6(11F6.1))

1 FORMAT(F8.6,F4.2)

2 FORMAT(6(11F6.1))

3 FORMAT (6(11F5.3))

4 FORMAT (6(11F5.3))

5 FORMAT (6(11F6.1))

6 FORMAT (6(11F5.1))

7 FORMAT (6(11F5.3))

8 FORMAT (6(11F5.3))

0 FORMAT(20X,16HVOLUMAN DE HELIO ,10X,15HVOLUMEN EN C.N. //,

*2(22X,E10.4,15X,E10.4))

1 FORMAT (20X,26HPRESION DE HELIO CORREGIDA //25X,E10.4)

2 FORMAT(20X,15H VOLUMEN MUERTO //25X,E10.4)

3 FORMAT (40X,16HPUNTOS A AJUSTAR,I3//40X,31HPRESION ATM EN EL ENSA

*YO DEL N ,E10.3//40X,20HTEMPERATURA AMBIENTE,F5.1//40X,

*22HGRAMOS DE CATALIZADOR= ,E10.4//40X,11HPRESION ATM ,F5.1,

*28HTEMPERATURA AMB.EN EL HELIO= ,F5.1//40X,

*26HPUNTOS A AJUSTAR EN EL HE. ,I2//40X,

*21HCEROS DEL MANOMETRO J ,8HDERECHO= ,F4.1//59X,

*11HIZQUIERDO = ,F4.1)

4 FORMAT(7(5X,E10.4),5X,D12.6)

5 FORMAT(5(5X,E10.4),5X,D12.6)

STOP

END

SAJUS - EFN - SENTENCIA FUENTE - IFN(S) -

AUTOR J.V. SINISTERRA GAGO. OCTUBRE 1973

CALCULO EN DOBLE PRECISION DEL POLINOMIO MINIMO-CUADRATICO
PARA UN CONJUNTO DE PUNTOS $(X(I), Y(I))$, $I=1, \dots, N$

LA LLAMADA SE HACE

CALL AJUSTE(X,Y,N,M,A,B,C,YC,DESVTP)

LOS ARGUMENTOS TIENEN LOS SIGUIENTES SIGNIFICADOS

- X,Y SON LOS PUNTOS QUE SE HAN DE AJUSTAR
- N ES EL NUMERO TOTAL DE ESTOS PUNTOS
- M ES IGUAL AL GRADO DE ESTE POLINOMIO MAS UNO
- YC SON LAS ORDENADAS CORREDPONDIENTES A LAS ABCISAS
- DESVTP ES LA DESVIACION IIPICA DE LOS VALORES YC
RESPECTO A LOS Y
- CORREL ES EL COEFICIENTE DE CORRELACION
- A ES EL VALOR QUE CONTIENE LOS COEF. DEL POLINOMIO,
ORDENADOS EN LA FORMA $A(M)*X^{(M-1)} + \dots + A(2)*X + A(1)$

EL PROGRAMA PRINCIPAL QUE LLAME A ESTA SUBROUTINA

DEBE POSEER LAS SIGUIENTES ESPECIFICACIONES DE DIMENSION
EN DOBLE PRECISION

- PARA X,Y,YC, MINIMO DE $N+2$
- PARA *C*, MINIMO DE $M(2 \text{ DIMENSIONES})$ Y PARA
- *A* Y *B*, MINIMO M (UNA DIMENSION)

SI SE DESEAN IMPRIMIR LOS RESULTADOS DEL AJUSTE
LA RUTINA QUE LLAME A ESTE SUBPROGRAMA DEBE LLAMAR TAMBIEN
A *WRIT*, Y SI SE HAN DE REPRESENTAR EN EL TRAZADOR
DE CURVAS, LLAMAR A *GRAFO2*.

SUBROUTINE AJUSTE(X,Y,N,M,A,B,C,YC,DESVTP,CORREL)

DOUBLE PRECISION X(N),Y(N),A(M),YC(N),SDESV2 ,SIGMA,DESV,DESVTP

DOUBLE PRECISION C(M,M),B(M),VARY,CORREL

DO 1 J=1,M

B(J)=0.

DO 1 K=1,M

1 C(J,K)=0.

DO 2 I=1,N

B(1)=B(1)+Y(I)

DO 3 J=2,M

3 B(J)=B(J)+Y(I)*X(I)**(J-1)

2 CONTINUE

DO 4 I=1,N

C(1,1)=C(1,1)+1.

DO 5 J=1,M

DO 5 K=1,M

IF(K.EQ.1.AND.J.EQ.1) GO TO 7

C(J,K)=C(J,K)+X(I)**(J+K-2)

7 CONTINUE

5 CONTINUE

4 CONTINUE

CALL DPIN(C,M,KDET)

IF(KDET.EQ.1) GO TO 10

DO 6 J=1,M

A(J)=0.

DO 6 K=1,M	SAJU 560
6 A(J)=A(J)+C(J,K)*B(K)	SAJU 570
SDESV2=0.0	SAJU 580
DO 12 I=1,N	SAJU 590
SIGMA=0.0	SAJU 600
DO 8 J=1,M	SAJU 610
IF(J.NE.1) GO TO 9	SAJU 620
SIGMA=SIGMA+A(J)	SAJU 630
GO TO 8	SAJU 640
9 SIGMA=SIGMA+A(J)*X(I)**(J-1)	SAJU 650
8 CONTINUE	SAJU 660
YC(I)=SIGMA	SAJU 670
DESV=Y(I)-YC(I)	SAJU 680
2 SDESV2=SDESV2+DESV**2	SAJU 690
DESVTP=DSQRT(SDESV2/FLOAT(N-1))	SAJU 700
VARY=0.	SAJU 710
DO 314 K=1,N	SAJU 720
4 VARY=VARY+(Y(K)-(B(1)/FLOAT(N)))**2	SAJU 730
CORREL=SQRT(1.-(((DESVTP**2)/(VARY/FLOAT(N))))	SAJU 740
RETURN	SAJU 750
0 WRITE(6,11)	SAJU 760
1 FORMAT(6H AVISO,10(1H*),37HEL SISTEMA DE AJUSTE ES INDETERMINADO)	SAJU 770
RETURN	SAJU 780
END	SAJU 790

ALDPIN - EFN - SENTENCIA FUENTE - IFN(S) -

12/01/64

0 RETURN
END

ALCP 560
ALCP 570

WRITE - EFN - SENTENCIA FUENTE - IFN(S) -

```

C WRITE IMPRESION DE RESULTADOS.4 J.V. SINISTERRA GAGO OCT.1973      WRIT
  SUBROUTINE WRIT(TITUL,NGRCAR,M,COEF,N,X,Y,YC,DESVTP,CORREL)      WRIT
C***** ESTE SUBPROGRAMA IMPRIME LOS RESULTADOS DE UN AJUSTE      WRIT
C***** POR MINIMOS CUADRADOS, CON UN TITULO CUYO NUMERO DE CARACTERESWRIT
C***** DEBE SER MENOR DE 120. *NGRCAR* ES EL NUMERO DE GRUPOS      WRIT
C***** DE SEIS CARACTERES.      WRI
C***** EL PROGRAMA QUE LLAME A ESTA SUBROUTINA DEBE PESEER LAS      WRI
C***** SIGUIENTE ESPECIFICACION DE DIMENSION      WRI
6***** DIMENSION TITUL(10)      WRI
  DIMENSION TITUL(10)      WRI
  DOUBLE PRECISION COEF(M),X(N),Y(N),YC(N),DESVTP,CORREL      WRI
  WRITE(6,10) (TITUL(K),K=1,NGRCAR)      WRI
10 FORMAT(1H1,9X,120(1H-)/10X,20A6/)      WRI
  NGRADO=M-1      WRI
  WRITE(6,20) NGRADO      WRI
20 FORMAT(10X,30H LA CURVA AJUSTADA ES DE GRADO ,12/20X,12HCOEFICIENTEWRI
  1S/)      WRI
  DO 1 L=1,M      WRI
    K=L-1      WRI
    1 WRITE(6,30) K,COEF(L)      WRI
30 FORMAT(20X,1HA,12,2H =,D13.6/)      WRI
    WRITE(6,50)      WRI
50 FORMAT(10X,6HABCISA,14X,17HORD. EXPERIMENTAL,3X,14HORD. CALCULADA)WRI
    DO 5 I=1,N      WRI
      5 WRITE(6,60) X(I),Y(I),YC(I)      WRI
60 FORMAT(10X,3(D13.6,7X))      WRI
    WRITE(6,70) CORREL      WRI
70 FORMAT(/20X,18HCOEF. CORRELACION ,F8.5/)      WRI
    WRITE(6,40) DESVTP      WRI
40 FORMAT(20X,18HDESVIACION TIPICA ,F8.5/10X,120(1H-)/)      WRI
    RETURN      WRI
  END      WRI

```

*****SGR3 10
 SGR3 20
 GRAFO3, REPRESENTACION DE UN AJUSTE MINIMO-CUADRATICO EN EL
 TRAZADOR DE CURVAS CALCOMP. (MODIFICACION DE GRAFO2) SGR3 30
 SGR3 40
 SGR3 50
 SGR3 60
 SGR3 70
 SGR3 80
 SGR3 90
 SGR3 100
 SGR3 110
 SGR3 120

----- LA LLAMADA SE HACE

CALL GRAFO3(R,S,N,A,M,TITULO,NCAR,CODIGO,TITX,NX,ITY,NY,
 * XMAX,XMIN,YMAX,YMIN,DIMX,DIMY,FACTES)

----- LISTA DE ARGUMENTOS

- R,S ABCISAS Y ORDENADAS RESPECTIVAMENTE DE LOS PUNTOS
 EXPERIMENTALES (DOBLE PRECISION) SGR3 130
 SGR3 140
 SGR3 150
- N NUMERO DE PUNTOS. SGR3 160
 SGR3 170
- A COEFICIENTES DEL POLINOMIO AJUSTADO (DOBLE PRECISION)
 $P(X)=A(1)+A(2)*X+A(3)*X**2+...+A(M)*X**(M-1)$ SGR3 180
 SGR3 190
 SGR3 200
- M GRADO + 1 SGR3 210
- TITULO,TITX,TITY TITULOS DEL DIBUJO Y DE LOS EJES. SGR3 220
 SGR3 230
- NCAR,NX,NY NO. DE CARACTERES DE LOS ANTERIORES TITULOS. SGR3 240
 SGR3 250
- XMAX,XMIN RANGO DE VALORES DE X. SGR3 260
 SGR3 270
- YMAX,YMIN RANGO DE VALORES DE Y. SGR3 280
 - SI YMAX=YMIN, YMAX=MAX(S(I)) E YMIN=MIN(S(I)) SGR3 290
 SGR3 300
- DIMX,DIMY DIMENSIONES DE LOS EJES. SGR3 310
 SGR3 320
- FACTES FACTOR DE ESCALA SGR3 330
 SGR3 340

----- OBSERVACIONES

- LOS CARACTERES DEL TITULO SON DE $0.35*FACTES$ CM. SGR3 360
 SGR3 370
- ES ACONSEJABLE DAR COMO VALORES DIMX,DIMY, LA MITAD
 DE LOS DESEADOS Y HACER FACTES = 2. SGR3 380
 SGR3 390
- SI PARA ALGUN PUNTO SUCEDE QUE YMAX.LT.S(I) O QUE
 YMIN.GT.S(I), SE OBTENDRA UN MENSAJE DE ERROR Y SE SUSPENDERA
 LA EJECUCION DE ESTE SUBPROGRAMA. SGR3 400
 SGR3 410
 SGR3 420
- EL PROGRAMA QUE LLAME A ESTA SUBROUTINA DEBE POSEER UNA
 ESPECIFICACION DE DIMENSION Estrictamente IGUAL A LA 1000,
 Y OTRA ANALOGA A LA 2000 CON LOS OPORTUNOS VALORES N,M. SGR3 430
 SGR3 440
 SGR3 450
 SGR3 460

*****SGR3 470
 SGR3 480
 SUBROUTINE GRAFO3(R,S,N,A,M,TITULO,NCAR,CODIGO,TITX,NX,TITY,NY,
 * XMAX,XMIN,YMAX,YMIN,DIMX,DIMY,FACTES) SGR3 490
 SGR3 500
 SGR3 510

DIMENSION TITULO(8),CODIGO(4),TITX(15),TITY(15)
 DOUBLE PRECISION R(N),S(N),A(M) SGR3 520
 SGR3 530
 SGR3 540

DIMENSION X(202),Y(202),XC(204),YC(204) SGR3 550


```

INTEGER GRADO
CALL FACTOR(FACTES)
DO 4 I=1,N
X(I)=SNGL (R(I))
4 Y(I)=SNGL (S(I))
GRADO=M-1
NMA1=N+1
NMA2=N+2
XC(1)=XMIN
XC(101)=XMAX
DELTA=(XC(101)-XC(1))/100.
DO 5 K= 2,100
5 XC(K)=XC(1)+FLOAT(K-1)*DELTA
DO 6 I=1,101
YC(I)=0.
DO 2 K=1,M
IF(K.EQ.1) GO TO 3
YC(I)=YC(I)+A(K)*XC(I)**(K-1)
GO TO 2
3 YC(I)=YC(I)+A(1)
2 CONTINUE
IF(YMAX.EQ.YMIN) GO TO 6
IF(YC(I).LE.YMAX.AND.YC(I).GE.YMIN) GO TO 6.
WRITE(6,100) YC(I)
100 FORMAT(1PE14.5,15H FUERA DE RANGO,50(1H*))
RETURN
6 CONTINUE
CUAX=DIMX+2.
CUAY=DIMY+2.
CALL CUADRO(CUAX,CUAY,CODIGO)
HEIG=0.35
T=0.35 * FLOAT(NCAR)
IF(CUAX.LT.T) HEIG=(CUAX-1.)/FLOAT(NCAR)
CALL SYMBOL(0.5,0.5,HEIG,TITULO,0.,NCAR)
CALL SCALE(XC,DIMX,101 ,1)
CALL SCALE(YC,DIMY,101 ,1)
CALL SCALE(Y,DIMY,N,1)
IF(YMAX.EQ.YMIN) GO TO 7
YC(102)=YMIN
YC(103)=(YMAX-YMIN)/DIMY
GO TO 8
7 YC(102)=AMIN1(YC(102),Y(NMA1))
YC(103)=AMAX1(YC(103),Y(NMA2))
8 CONTINUE
CALL PLOT(1.,1.,-3)
CALL AXIS(0.,0.,TITX,NX,DIMX,0.0,XC(102 ),XC(103 ))
CALL AXIS(0.,0.,TITY,NY,DIMY,90.,YC(102 ),YC(103 ))
CALL LINE(XC,YC,101 ,1,0,1)
X(NMA1)=XC(102 )
X(NMA2)=XC(103 )
Y(NMA1)=YC(102 )
Y(NMA2)=YC(103 )
CALL LINE(X,Y,N,1,-1,1)
YRET=-1.
CALL PLOT(CUAX,YRET,-3)
CALL FACTOR(1.)

```

RETURN
END

SGR31120
SGR31130

SUBROUTINE AJUST (X,Y,N,GR)
CAJUSTE DE NPUNTOS POR MINIMOS CUADRADOS A UNA RECTA $Y=AX+B$ CON TABULACION DE PUNTOS TEORICOS Y SUS DESVIACIONES, Y CALCULO DE SU DESVIACION STANDARD DE AJUSTE, SIENDO N MENOR QUE 101.

COMMON X(100),Y(100),YC(100),D(100)

REAL NN

C PARTE OPERATIVA

C

SUMX=0.

SUMY=0.

SUMXY=0.

SUMX2=0.

DO 10 I=1,N

SUMX=SUMX+X(I)

SUMY=SUMY+Y(I)

SUMXY=SUMXY+X(I)*Y(I)

10 SUMX2=SUMX2+X(I)**2

NN=N

A=((NN*SUMXY)-(SUMX*SUMY))/((NN*SUMX2)-(SUMX**2))

B=((SUMY*SUMX2)-(SUMX*SUMXY))/((NN*SUMX2)-(SUMX**2))

DO 20 I=1,N

YC(I)=(A*X(I))+B

D(I)=Y(I)-YC(I)

20 CONTINUE

SUMD2=0.

DO 30 I=1,N

SUMD2=SUMD2+D(I)**2

30 CONTINUE

SIGMA=SQRT(SUMD2/NN)

WRITE (6,22)

22 FORMAT (34X,4HX(I),14X,4HY(I),13X,5HYC(I),14X,4HD(I))

WRITE(6,80)(X(I),Y(I),YC(I),D(I),I=1,N)

WRITE(6,81) A,B

WRITE(6,82) SIGMA

VM=VM+(1./(A+B))

SUEP=0.

SUEP=SUEP+((4.38*VM)/GR)

WRITE(6,83) VM,SUEP

80 FORMAT(34X,4HX(I),14X,4HY(I),13X,5HYC(I),14X,4HD(I),//,
*34X,4(F10.5,10X),///)

81 FORMAT(20X,16H ECUACION $Y=AX+B$,5X,3H A=,E12.5,3H B=,E12.5///)

82 FORMAT (20X,16H DESV.STANDARD= ,F10.5//)

83 FORMAT (20X,3HVM=,E12.4,//,20X,22HSUPERFICIE ESPECIFICA= ,E12.4)

RETURN

END

CUC
CUC
CUC
CUC
CUC
CUC
CUC

CUC
CUC

```
SUBROUTINE POROS(A,B,C,D,E,RF,RG,RH,RI,RJ,K)
DOUBLE PRECISION C(K),D(K)
DIMENSION E(K),RG(K),RH(K),RI(K)
REAL JI
REAL NI
JI=0.
DO 10 I=1,62
NI=I
C(I)=0.
IF (I-22) 11,11,13
3 C(I)=C(I)+((1005.-5.*NI)/1000.)
GO TO 12
1 JI=JI+1.
C(I)=C(I)+((1005.-5.*(NI+(3.*JI)))/1000.)
2 SIGMA =0.
DO 8 J=1,62
IF (J.NE.1) GO TO 9
SIGMA =SIGMA+A(I)
GO TO 8
9 SIGMA =SIGMA +(A(J)*(C(I)**(J-1)))
8 CONTINUE
D(I)=SIGMA
0 CONTINUE
CALL DISTRI (C,D,E,RF,RG,RH,RI,RJ,K)
RETURN
END
```

DEPARTMENT OF COMMERCE
BUREAU OF ECONOMIC ANALYSIS
WASHINGTON, D. C. 20540

**

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA ISOTERMA DE ADSORCION DE AMONIACO
 *SOBRE EL FOSFATO DE ALUMINIO, SU AJUSTE A UNA CURVA DE GRADO M-1
 SIGNIFICADO DE LAS VARIABLES QUE ENTRAN EN EL PROGRAMA
 P(K) ES LA PRESION DE AMONIACO LEIDA EN EL MANOMETRO
 V(K) ES EL VOLUMEN INTRODUCIDO EN EL APARATO
 PA ES LA PRESION ATMOSFERICA CORREGIDA EN MMHG
 TA ES LA TEMPERATURA AMBIENTE
 VD ES EL VOLUMEN MUERTO DE LA LINEA
 GR ES LOS GRAMOS DE CATALIZADOR

0001

 DOUBLE PRECISION X(100),Y(100),A(50),YC(100),DESVTP,CORREL,

*C(50,50),B(50)

EXTERNAL VCNI,VADGI

DIMENSION PX(100),V(100),VCN(100),VM(100),

*TITUL(10),TITULO(8),CODIGO(8),TITX(15),TITY(15)

READ(5,1) NDT,PA,TA,VD,GR

READ(5,2) (PX(K),K=1,NDT)

READ(5,50) (V(K),K=1,NDT)

READ(5,7) (TITULO(I),I=1,6)

READ(5,7) (TITX(I),I=1,4)

READ(5,7) (TITY(I),I=1,4)

READ(5,10) NGRCAR

READ(5,11) (TITUL(I),I=1,NGRCAR)

READ(5,12) XMAX,XMIN,YMAX,YMIN,DIMX,DIMY

READ(5,13) (CODIGO(I),I=1,NGCAR)

READ(5,14) NCAR,NX,NY,NGCAR

DO 82 I=1,NDT

X(I)=0.

X(I)=X(I)+(PX(I)-((PX(I)/25.)*0.1))

WRITE(6,3) X(I)

82 CONTINUE

DO 83 I=1,NDT

VV=V(I)

VCN(I)=VCNI(PA,TA,VV)

WRITE(6,4) VCN(I)

83 CONTINUE

DO 84 I=1,NDT

VM(I)=0.

VM(I)=VM(I)+((VD*PX(I))/1000.)

WRITE(6,5) VM(I)

84 CONTINUE

DO 85 I=1,NDT

VCNV=VCN(I)

VMV=VM(I)

Y(I)=VADGI(VCNV,VMV,GR)

WRITE(6,6) Y(I)

85 CONTINUE

FACTES=2.

DO 101 M=2,16

CALL AJUSTE (X,Y,NDT,M,A,B,C,YC,DESVTP,CORREL)

CALL WRIT(TITUL,NGRCAR,M,A,NDT,X,Y,YC,DESVTP,CORREL)

CALL GRAFO3 (X,Y,NDT,A,M,TITULO,NCAR,CODIGO,TITX,NX,TITY,NY,

*XMAX,XMIN,YMAX,YMIN,DIMX,DIMY,FACTES)

RADIO - EFN - SENTENCIA FUENTE - IFN(S) -

```
101 CONTINUE
    CALL PLOT (20.,20.,999)
    1 FORMAT (I2,1X,F5.1,1X,F5.1,F4.1,1X,D10.4)
    2 FORMAT (9F5.1)
    50 FORMAT (9F4.1)
    3 FORMAT(20X,21H PRESIONES CORREGIDAS//20X,D16.6)
    4 FORMAT(20X,32H VOLUMEN EN CONDICIONES NORMALES//20X,E12.4)
    5 FORMAT(20X,18H VOLUMENES MUERTOS//20X,E12.4)
    6 FORMAT (20X,27HVOLUMEN ADSORBIDO POR GRAMO //20X,D16.6)
    500 FORMAT (I2,1X,F5.1,F4.1,1X,E10.4)
    600 FORMAT(3(F5.1,F4.1))
    7 FORMAT(12A6)
    8 FORMAT (A7,1X,A2,1X,A8)
    9 FORMAT (A7,1X,A9,1X,A3,1X,A2)
    10 FORMAT (I1)
    11 FORMAT (12A6)
    12 FORMAT(F5.1,F3.1,F5.1,F3.1,F4.1,F4.1)
    13 FORMAT (12A6)
    14 FORMAT (4I2)
    STOP
    END
```

AAAAA - EFN - SENTENCIA FUENTE - IFN(S) -

```
FUNCTION VCNI(P,T,V)
VCNI=(0.3595*((P/T)*V))
RETURN
END
```


EBBBB - EFN - SENTENCIA FUENTE - IFN(S) -

```
FUNCTION VADGI(XX,YY,ZZ)
VADGI=((XX-YY)/ZZ)
RETURN
END
```

SAJUS - EFN - SENTENCIA FUENTE - IFN(S) -

AUTOR J.V. SINISTERRA GAGO. OCTUBRE 1973

CALCULO EN DOBLE PRECISION DEL POLINOMIO MINIMO-CUADRATICO
 PARA UN CONJUNTO DE PUNTOS (X(I),Y(I)) , I=1,...N

LA LLAMADA SE HACE

CALL AJUSTE(X,Y,N,M,A,B,C,YC,DESVTP)

LOS ARGUMENTOS TIENEN LOS SIGUIENTES SIGNIFICADOS

- X,Y SON LOS PUNTOS QUE SE HAN DE AJUSTAR
- N ES EL NUMERO TOTAL DE ESTOS PUNTOS
- M ES IGUAL AL GRADO DE ESTE POLINOMIO MAS UNO
- YC SON LAS ORDENADAS CORRESPONDIENTES A LAS ABCISAS
- DESVTP ES LA DESVIACION TIPICA DE LOS VALORES YC
RESPECTO A LOS Y
- CORREL ES EL COEFICIENTE DE CORRELACION
- A ES EL VALOR QUE CONTIENE LOS COEF. DEL POLINOMIO,
ORDENADOS EN LA FORMA $A(M)*X^{(M-1)} + \dots + A(2)*X + A(1)$

EL PROGRAMA PRINCIPAL QUE LLAME A ESTA SUBROUTINA

DEBE POSEER LAS SIGUIENTES ESPECIFICACIONES DE DIMENSION
 EN DOBLE PRECISION

- PARA X,Y,YC, MINIMO DE N+2
- PARA *C*, MINIMO DE M(2 DIMENSIONES) Y PARA
- *A* Y *B*, MINIMO M (UNA DIMENSION)

SI SE DESEAN IMPRIMIR LOS RESULTADOS DEL AJUSTE
 LA Rutina QUE LLAME A ESTE SUBPROGRAMA DEBE LLAMAR TAMBIEN
 A *WRIT*, Y SI SE HAN DE REPRESENTAR EN EL TRAZADOR
 DE CURVAS, LLAMAR A *GRAFC2*.

SUBROUTINE AJUSTE(X,Y,N,M,A,B,C,YC,DESVTP,CORREL)

DOUBLE PRECISION X(N),Y(N),A(M),YC(N),SDESV2 ,SIGMA,DESV,DESVTP

DOUBLE PRECISION C(M,M),B(M),VARY,CORREL

DO 1 J=1,M

B(J)=0.

DO 1 K=1,M

1 C(J,K)=0.

DO 2 I=1,N

B(1)=B(1)+Y(I)

DO 3 J=2,M

3 B(J)=B(J)+Y(I)*X(I)**(J-1)

2 CONTINUE

DO 4 I=1,N

C(1,1)=C(1,1)+1.

DO 5 J=1,M

DO 5 K=1,M

IF(K.EQ.1.AND.J.EQ.1) GO TO 7

C(J,K)=C(J,K)+X(I)**(J+K-2)

7 CONTINUE

5 CONTINUE

4 CONTINUE

CALL CPIN(C,M,KDET)

IF(KDET.EQ.1) GO TO 10

DO 6 J=1,M

SAJU 10
 SAJU 20
 SAJU 30
 SAJU 40
 SAJU 50
 SAJU 60
 SAJU 70
 SAJU 80
 SAJU 90
 SAJU 100
 SAJU 110
 SAJU 120
 SAJU 130
 SAJU 140
 SAJU 150
 SAJU 160
 SAJU 170
 SAJU 180
 SAJU 190
 SAJU 200
 SAJU 210
 SAJU 220
 SAJU 230
 SAJU 240
 SAJU 250
 SAJU 260
 SAJU 270
 SAJU 280
 SAJU 290
 SAJU 300
 SAJU 310
 SAJU 320
 SAJU 330
 SAJU 340
 SAJU 350
 SAJU 360
 SAJU 370
 SAJU 380
 SAJU 390
 SAJU 400
 SAJU 410
 SAJU 420
 SAJU 430
 SAJU 440
 SAJU 450
 SAJU 460
 SAJU 470
 SAJU 480
 SAJU 490
 SAJU 500
 SAJU 510
 SAJU 520
 SAJU 530
 SAJU 540
 SAJU 550

SAJUS - EFN - SENTENCIA FUENTE - IFN(S) -

A(J)=0.	SAJ
DO 6 K=1,M	SAJ
6 A(J)=A(J)+C(J,K)*B(K)	SAJ
SDESV2=0.0	SAJ
DO 12 I=1,N	SAJ
SIGMA=0.0	SAJ
DO 8 J=1,M	SAJ
IF(J.NE.1) GO TO 9	SAJ
SIGMA=SIGMA+A(J)	SAJ
GO TO 8	SAJ
9 SIGMA=SIGMA+A(J)*X(I)**(J-1)	SAJ
8 CONTINUE	SAJ
YC(I)=SIGMA	SAJ
DESV=Y(I)-YC(I)	SAJ
12 SDESV2=SDESV2+DESV**2	SAJ
DESVTF=DSQRT(SDESV2/FLOAT(N-1))	SAJ
VARY=0.	SAJ
DO 314 K=1,N	SAJ
314 VARY=VARY+(Y(K)-(B(1)/FLOAT(N)))**2	SAJ
CORREL=SQRT(1.-((DESVTF**2)/(VARY/FLOAT(N))))	SAJ
RETURN	SAJ
10 WRITE(6,11)	SAJ
11 FORMAT(6H AVISO,10(1H*),37HEL SISTEMA DE AJUSTE ES INDETERMINADO)	SAJ
RETURN	SAJ
END	SAJ

12/01/64

ALDPIN - EFN - SENTENCIA FUENTE - IFN(S) -

LDPIN, KIN L. LEE, APRIL 1969	ALDP 10
ATRIX INVERSION BY JORDAN ELIMINACION	ALCP 20
SUBROUTINE DPIN(A,N,KDET)	ALCP 30
DIMENSION IPIVOT(100),INDEX(100,2),A(N,N)	ALDP 40
DOUBLE PRECISION AMAX,A,TEMP	ALCP 50
DO 20 J=1,N	ALCP 60
20 IPIVOT(J)=0	ALCP 70
DO 560 I=1,N	ALDP 80
AMAX=0	ALDP 90
DO 105 J=1,N	ALCP 100
IF(IPIVOT(J).GE.1) GO TO 105	ALCP 110
DO 100 K=1,N	ALCP 120
IF(IPIVOT(K).GE.1) GO TO 100	ALDP 130
TEMP=DABS(A(J,K))	ALCP 140
IF(AMAX.GE.TEMP) GOTO 100	ALCP 150
IROW=J	ALCP 160
ICOLUM=K	ALCP 170
AMAX=TEMP	ALCP 180
00 CONTINUE	ALCP 190
05 CONTINUE	ALCP 200
IF(AMAX.EQ.0.0) GO TO 760	ALCP 210
IPIVOT(ICOLUM)=IPIVOT(ICOLUM)+1	ALDP 220
IF(IROW.EQ.ICOLUM) GO TO 260	ALCP 230
DO 200 L=1,N	ALDP 240
TEMP=A(IROW,L)	ALCP 250
A(IROW,L)=A(ICOLUM,L)	ALCP 260
00 A(ICOLUM,L) = TEMP	ALCP 270
60 INDEX(I,1)=IROW	ALCP 280
INDEX(I,2)=ICOLUM	ALCP 290
TEMP=A(ICOLUM,ICOLUM)	ALCP 300
A(ICOLUM,ICOLUM)=1.0	ALDP 310
DO 350 L=1,N	ALDP 320
50 A(ICOLUM,L)=A(ICOLUM,L)/TEMP	ALDP 330
DO 550 L1=1,N	ALCP 340
IF(L1.EQ.ICOLUM) GO TO 550	ALCP 350
TEMP=A(L1,ICOLUM)	ALCP 360
A(L1,ICOLUM)=0.0	ALDP 370
DO 450 L=1,N	ALCP 380
0 A(L1,L)=A(L1,L)-A(ICOLUM,L)*TEMP	ALCP 390
0 CONTINUE	ALCP 400
0 CONTINUE	ALCP 410
DO 710 I=1,N	ALCP 420
L=N+1-I	ALCP 430
IF(INDEX(L,1).EQ.INDEX(L,2)) GO TO 710	ALCP 440
IROW=INDEX(L,1)	ALCP 450
ICOLUM=INDEX(L,2)	ALCP 460
DO 705 K=1,N	ALCP 470
TEMP=A(K,IROW)	ALDP 480
A(K,IROW)=A(K,ICOLUM)	ALCP 490
A(K,ICOLUM)=TEMP	ALCP 500
5 CONTINUE	ALCP 510
0 CONTINUE	ALDP 520
KDET=0	ALCP 530
GO TO 740	ALCP 540
0 KDET=1	ALCP 550

ALDPIN - EFN - SENTENCIA FUENTE - IFN(S) -

12/C1

740 RETURN
END

ALC
ALD

12/C1/64

WRITE - EFN - SENTENCIA FUENTE - IFN(S) -

WRITE IMPRESION DE RESULTADOS.4 J.V. SINISTERRA GAGO OCT.1973	WRIT 10
SUBROUTINE WRIT(TITUL,NGRCAR,M,COEF,N,X,Y,YC,DESVTP,CORREL)	WRIT 20
***** ESTE SUBPROGRAMA IMPRIME LOS RESULTADOS DE UN AJUSTE	WRIT 30
***** POR MINIMOS CUADRADOS, CCN UN TITULO CUYO NUMERO DE CARACTERES	WRIT 40
***** DEBE SER MENOR DE 120. *NGRCAR* ES EL NUMERO DE GRUPOS	WRIT 50
***** DE SEIS CARACTERES.	WRIT 60
***** EL PROGRAMA QUE LLAME A ESTA SUBROUTINA DEBE PESEER LAS	WRIT 70
***** SIGUIENTE ESPECIFICACION DE DIMENSION	WRIT 80
***** DIMENSION TITUL(10)	WRIT 90
DIMENSION TITUL(10)	WRIT 100
DOUBLE PRECISION COEF(M),X(N),Y(N),YC(N),DESVTP,CORREL	WRIT 110
WRITE(6,10) (TITUL(K),K=1,NGRCAR)	WRIT 120
10 FORMAT(1H1,9X,120(1H-)/10X,2CA6/)	WRIT 130
NGRADO=M-1	WRIT 140
WRITE(6,20) NGRADO	WRIT 150
20 FORMAT(10X,30HLA CURVA AJUSTADA ES DE GRADO ,I2/20X,12HCOEFICIENTE	WRIT 160
1S/)	WRIT 170
DO 1 L=1,M	WRIT 180
K=L-1	WRIT 190
1 WRITE(6,30) K,COEF(L)	WRIT 200
30 FORMAT(20X,1HA,I2,2H =,D13.6/)	WRIT 210
WRITE(6,50)	WRIT 220
50 FORMAT(10X,6HABCISA,14X,17HORD. EXPERIMENTAL,3X,14HORD. CALCULADA)	WRIT 230
DO 5 I=1,N	WRIT 240
5 WRITE(6,60) X(I),Y(I),YC(I)	WRIT 250
60 FORMAT(10X,3(D13.6,7X))	WRIT 260
WRITE(6,70) CORREL	WRIT 270
70 FORMAT(/20X,18HCOEF. CORRELACION ,F8.5/)	WRIT 280
WRITE(6,40) DESVTP	WRIT 290
40 FORMAT(20X,18HDESVIACION TIPICA ,F8.5/10X,120(1H-)/)/)	WRIT 300
RETURN	WRIT 310
END	WRIT 320

SGR3 - EFN - SENTENCIA FUENTE - IFN(S) -

INTEGER GRADO	SGR3 560
CALL FACTOR(FACTES)	SGR3 570
DO 4 I=1,N	SGR3 580
X(I)=SNGL (R(I))	SGR3 590
4 Y(I)=SNGL (S(I))	SGR3 600
GRADO=M-1	SGR3 610
NMAS1=N+1	SGR3 620
NMAS2=N+2	SGR3 630
XC(1)=XMIN	SGR3 640
XC(101)=XMAX	SGR3 650
DELTA=(XC(101)-XC(1))/100.	SGR3 660
DO 5 K= 2,100	SGR3 670
5 XC(K)=XC(1)+FLOAT(K-1)*DELTA	SGR3 680
DO 6 I=1,101	SGR3 690
YC(I)=0.	SGR3 700
DO 2 K=1,M	SGR3 710
IF(K.EQ.1) GO TO 3	SGR3 720
YC(I)=YC(I)+A(K)*XC(I)**(K-1)	SGR3 730
GO TO 2	SGR3 740
3 YC(I)=YC(I)+A(1)	SGR3 750
2 CONTINUE	SGR3 760
IF(YMAX.EQ.YMIN) GO TO 6	SGR3 770
IF(YC(I).LE.YMAX.AND.YC(I).GE.YMIN) GO TO 6	SGR3 780
WRITE(6,100) YC(I)	SGR3 790
00 FORMAT(1PE14.5,15H FUERA DE RANGO,50(1H*))	SGR3 800
RETURN	SGR3 810
6 CONTINUE	SGR3 820
CUAX=DIMX+2.	SGR3 830
CUAY=DIMY+2.	SGR3 840
CALL CUADRO(CUAX,CUAY,CODIGO)	SGR3 850
HEIG=0.35	SGR3 860
T=0.35 * FLOAT(NCAR)	SGR3 870
IF(CUAX.LT.T) HEIG=(CUAX-1.)/FLOAT(NCAR)	SGR3 880
CALL SYMBOL(0.5,0.5,HEIG,TITULO,0.,NCAR)	SGR3 890
CALL SCALE(XC,DIMX,101 ,1)	SGR3 900
CALL SCALE(YC,DIMY,101 ,1)	SGR3 910
CALL SCALE(Y,DIMY,N,1)	SGR3 920
IF(YMAX.EQ.YMIN) GO TO 7	SGR3 930
YC(102)=YMIN	SGR3 940
YC(103)=(YMAX-YMIN)/DIMY	SGR3 950
GO TO 8	SGR3 960
7 YC(102)=AMIN1(YC(102),Y(NMAS1))	SGR3 970
YC(103)=AMAX1(YC(103),Y(NMAS2))	SGR3 980
8 CONTINUE	SGR3 990
CALL PLOT(1.,1.,-3)	SGR31000
CALL AXIS(0.,0.,TITX,NX,DIMX,0.C,XC(102),XC(103))	SGR31010
CALL AXIS(0.,0.,TITY,NY,DIMY,9C.,YC(102),YC(103))	SGR31020
CALL LINE(XC,YC,101 ,1,0,1)	SGR31030
X(NMAS1)=XC(102)	SGR31040
X(NMAS2)=XC(103)	SGR31050
Y(NMAS1)=YC(102)	SGR31060
Y(NMAS2)=YC(103)	SGR31070
CALL LINE(X,Y,N,1,-1,1)	SGR31080
YRET=-1.	SGR31090
CALL PLOT(CUAX,YRET,-3)	SGR31100
CALL FACTOR(1.)	SGR3111

SGR3

- EFN - SENTENCIA FUENTE - IFN(S) -

12701

RETURN
END

SGR3
SGR3

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA ISOTERMA DE DESORCION DE AMONIACO
 *ISOBRE ORTOFOSFATOS DE ALUMINIO
 SIGNIFICADO DE LAS VARIABLES QUE ENTRAN EN EL PROGRAMA

V(K) ES EL VOLUMEN INTRODUCIDO EN EL APARATO
 X(K) ES LA PRESION LEIDA EN EL MANOMETRO DE AMONIACO
 N ES EL NUMERO DE PUNTOS A AJUSTAR
 PA ES LA PRESION ATMOSFERICA CORREGIDA EN MMHG
 TA ES LA TEMPERATURA AMBIENTE

VD ES EL VOLUMEN MUERTO DE LA LINEA
 GR ES LOS GRAMOS DE CATALIZADOR

```

DIMENSION V(100),X(100),Y(100),D(100),YC(100),VCN(100),PX(100),
*VM(100),VR(100),VADG(100)
EXTERNAL VCN1,VADG1
COMMON X,Y,YC,D,N
READ(5,1) N,PA,TA,VD,GR
READ(5,17) (V(K),K=1,N)
READ(5,18) (X(K),K=1,N)
READ(5,19) VF
DO 2 I=1,N
  PX(I)=0.
  PX(I)=PX(I)+(X(I)-((X(I)/25.)*0.1))
  WRITE(5,3)PX(I)
2 CONTINUE
DO 8 I=1,N
  VW=V(I)
  VCN(I)=VCN1(PA,TA,VV)
  WRITE(5,9) VCN(I)
8 CONTINUE
DO 10 I=1,N
  VM(I)=0.
  VM(I)=VM(I)+((VD*PX(I))/1000.)
  WRITE (5,11) VM(I)
10 CONTINUE
DO 12 I=1,N
  VR(I)=0.
  VR(I)=VR(I)+(VF-VCN(I))
  WRITE (6,13) VR(I)
12 CONTINUE
DO 14 I=1,N
  VRV=VR(I)
  VMV=VM(I)
  Y(I)=VADG1(VRV,VMV,GR)
  WRITE (6,15) Y(I)
14 CONTINUE
1 FORMAT (I2,2F5.1,F4.1,F6.4)
17 FORMAT (6F4.1)
18 FORMAT (6F5.1)
19 FORMAT (E10.4)
3 FORMAT (20X,21H PRESIONES CORREGIDAS/20X,F5.1)
9 FORMAT (20X,31HVOLUMEN EN CONDICIONES NORMALES/20X,F4.1)
11 FORMAT(20X,15HVOLUMEN MUERTO /20X,E12.4)

```

ISO - EFV - SENTENCIA FUENTE - IFN(S) -

13 FORMAT (20X,17HVOLUMEN REMANENTE/20X,E12.4)
15 FORMAT (20X,28H VOLUMEN ADSORBIDO POR GRAMO ,20X,E12.4)
CALL AJUSTE (X,Y,N)
STOP
END

RJSAA - EFN - SENTENCIA FUENTE - IFN(S) -

SUBROUTINE AJUSTE (X,Y,N)

AJUSTE DE NPJNTOS POR MINIMOS CUADRADOS A UNA RECTA $Y=AX+B$ CON TABULACION DE PJNTOS TEORICOS Y SUS DESVIACIONES, Y CALCULO DE SU DESVIACION SATANDARD DE AJUSTE, SIENDO N MENOR QUE 101.

COMMON X(100),Y(100),YC(100),D(100)

REAL NV

PARTE OPERATIVA

SUMX=0.

SUMY=0.

SUMXY=0.

SUMX2=0.

DO 10 I=1,N

SUMX=SUMX+X(I)

SUMY=SUMY+Y(I)

SUMXY=SUMXY+X(I)*Y(I)

10 SUMX2=SUMX2+X(I)**2

NV=N

A=((NV*SUMXY)-(SUMX*SUMY))/((NV*SUMX2)-(SUMX**2))

B=((SUMY*SUMX2)-(SUMX*SUMXY))/((NV*SUMX2)-(SUMX**2))

DO 20 I=1,N

YC(I)=(A*X(I))+B

D(I)=Y(I)-YC(I)

20 CONTINJE

SUMD2=0.

DO 30 I=1,N

SUMD2=SUMD2+D(I)**2

30 CONTINJE

SIGMA=SQRT(SUMD2/NV)

ESCRITURA DE RESULTADOS

WRITE(5,22)

22 FORMAT(34X,4HX(1),14X,4HY(1),13X,5HYC(1),14X,4HD(1))

WRITE(5,6)

6 FORMAT(1H1,40X,11H RESULTADOS,10X,24H JOSE V. SINISTERRA GAGO)

DO 4 I=1,N

4 WRITE(5,5) X(I),Y(I),YC(I),D(I)

5 FORMAT(30X,4(F10.5,10X),///)

WRITE(5,66) A,B

66 FORMAT(10X,16H ECUACION $Y=AX+B$,5X,3H A=,F10.5,3H B=,F10.5///)

WRITE(5,7) SIGMA

7 FORMAT(20X,16H DESV.STANDARD=,F10.5)

RETURN

END

RJSA - EFV - SENTENCIA FUENTE - IFN(S) -

```
FUNCTION VCNI(P,T,V)
VCNI=(0.3595*((P/T)*V))
RETURN
END
```

12/01/6

RJSAS - EFN - SENTENCIA FUENTE - IFN(S) -

```
FUNCTION VADGI(XX,YY,ZZ,PP)
VADGI=((XX-YY)/ZZ)
RETURN
END
```